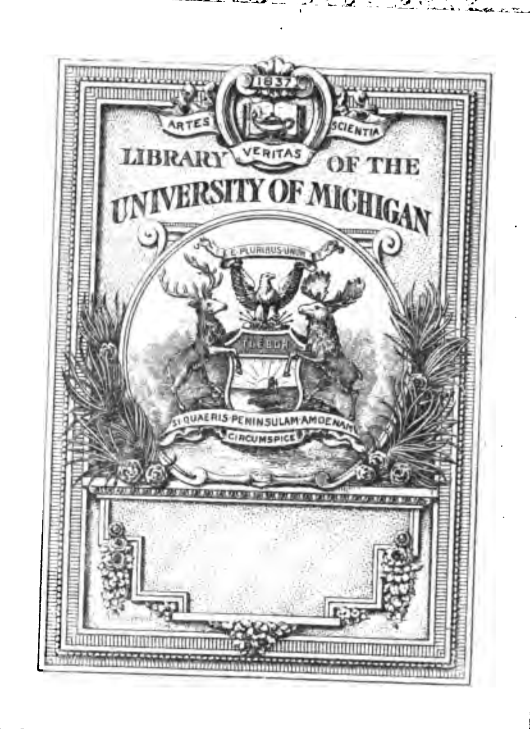


# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

*SEPTIÈME SÉRIE.*

1901.

---

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.



---

**SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XXIV.**

---

PARIS,

MASSON ET C^IE, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

**Boulevard Saint-Germain, 120**

(en face de l'École de Médecine).

---

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

---

1901

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.


## RECHERCHES SUR LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES;

PAR M. O. BOUDOUARD.

### INTRODUCTION

L'oxyde de carbone, dont le rôle a une importance si grande dans les opérations industrielles, a toujours attiré l'attention des chimistes, et de nombreuses recherches ont été faites, tant au point de vue théorique qu'au point de vue pratique. L'action de la chaleur sur ce gaz est particulièrement intéressante.

L'oxyde de carbone se décompose partiellement au rouge en donnant du carbone et de l'acide carbonique.

Ce phénomène de dissociation est très limité; il a été mis en évidence par H. Sainte-Claire Deville à l'aide du tube chaud-froid ([1]). « Il en résulte, dit Sainte-Claire Deville ([2]), que l'oxyde de carbone doit se transformer partiellement en acide carbonique, même en présence du

([1]) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 873; t. LX, p. 317.

([2]) *Leçons sur la dissociation*, professés en 1864 devant la *Société chimique de Paris*, p. 324.

charbon. En effet, si l'on introduit dans un tube de verre vert taré une quantité pesée de noir de fumée calciné longtemps dans une atmosphère d'oxyde de carbone, si l'on fait passer sur ce noir de fumée de l'oxyde rigoureusement pur, et qu'enfin l'on recueille dans l'eau de baryte ou dans la potasse d'un tube de Liebig le gaz qui sort de l'appareil, on constate que le poids du tube à noir de fumée augmente sensiblement par suite du dépôt de charbon qui s'y produit, et qu'une quantité correspondante d'acide carbonique s'est fixée dans les tubes absorbants. Cette dissociation est très faible à la température de fusion du verre, température qu'il faut pourtant atteindre, ce qui rend la dernière opération très délicate. Aussi n'ai-je obtenu que $4^{mg}$ de charbon déposé dans le noir de fumée et $18^{mg}$ d'acide carbonique dans mes tubes absorbants pendant quelques heures. Mais si l'on remplace le verre par la porcelaine et qu'on se contente de peser l'acide carbonique, on peut, à une température inférieure au point de fusion de l'argent, produire très rapidement plusieurs décigrammes de gaz acide carbonique en faisant passer $10^{lit}$ à $15^{lit}$ d'oxyde de carbone pur sur du noir de fumée calciné. Ceci démontre la proposition, en apparence paradoxale, que l'oxyde de carbone se transforme partiellement en acide carbonique au contact du charbon porté au rouge. »

L'étincelle électrique produit d'ailleurs des effets analogues à ceux de la chaleur; comme dans les décompositions ou combinaisons réalisées par le tube chaud-froid, les corps éprouvent un refroidissement brusque après avoir été portés à la température la plus haute. « En mettant dans un eudiomètre 220 volumes d'oxyde de carbone pur et faisant passer l'étincelle pendant soixante-douze heures, le volume se réduit à 217-217,5. Dans ce gaz, la potasse indique 5 volumes d'acide carbonique, ce qui fait

que la quantité d'oxyde de carbone décomposé par l'étincelle n'est que les $\frac{22}{1000}$ de la quantité totale. La tension de dissociation de l'oxyde de carbone est donc excessivement faible à une température déjà fort élevée, comme cela résulte de mes expériences dans les tubes chaud-froid (1). »

D'après Deville, l'étincelle électrique pourrait servir à mesurer les phénomènes de dissociation, si l'on savait la température qu'elle peut communiquer aux particules de gaz qu'elle traverse, température qui dépend nécessairement de la chaleur spécifique et de la densité du gaz.

Le fer, et surtout le fer divisé, semble favoriser la décomposition de l'oxyde de carbone sous l'action de la chaleur. Stammer (2) a, le premier, observé qu'en faisant passer, au-dessous du ramollissement du verre, de l'oxyde de carbone sur de l'oxyde de fer, on avait, à côté du fer réduit, une quantité considérable d'un charbon volumineux, uniformément imprégné de fer (quelques centièmes de la masse totale).

Caron a fait des remarques analogues (3). En opérant au-dessous du ramollissement du verre, il a obtenu les résultats suivants :

| | gr |
|---|---|
| $Fe^2O^3$ de l'oxalate mis en expérience... | 1,000 |
| Après réduction par H................ | 0,700 |
| Chauffé une heure dans CO ........... | 0,928 |
| Chauffé sept heures dans CO.......... | 3,170 |

L'augmentation de poids est due au carbone, aussi à l'oxygène, et peut-être à l'oxyde de carbone.

Le nickel se comporte comme le fer.

Contrairement aux résultats de Deville et Gmelin,

(1) Deville, *Leçons* professées en 1864 devant la *Société chimique de Paris*, p. 325.

(2) *Ann. de Poggendorff*, p. 136, 1851; p. 135, 1853.

(3) *Comptes rendus*, t. LII, p. 1190.

Lothian Bell croit que la chaleur seule ne dissocie pas l'oxyde de carbone; Deville aurait précipité le carbone de l'oxyde de carbone en un point où la réoxydation de cet oxyde de carbone n'était plus possible. Pour que le phénomène ait lieu, il faut agir en présence d'oxydes métalliques, les oxydes de fer, de nickel et de cobalt donnant les meilleurs résultats.

Avec les autres oxydes métalliques, en chauffant pendant des temps plus ou moins longs, à des températures variant de la fusion du zinc au rouge, Lothian Bell a observé les faits suivants :

1° Avec le titane, le métal apparaît imprégné de charbon;

2° Avec le cuivre et le plomb, pas de dépôt de carbone et réduction de l'oxyde à l'état de métal;

3° Avec le manganèse, pas de dépôt de carbone et réduction à l'état de protoxyde;

4° Avec le zinc, le chrome, l'étain et le silicium, rien.

MM. Schlagdenhauffen et Pagel semblent croire, au contraire, que le dépôt de carbone a lieu avec tous les oxydes, en particulier avec l'oxyde de plomb (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 311). Or, si l'on se reporte aux expériences 387 et 388 de Lothian Bell, qui ont été faites avec de l'oxyde de plomb obtenu par calcination de nitrate, soit à la température de fusion du zinc, soit au rouge, on constate qu'il n'a été observé aucun dépôt de carbone.

L'action de l'oxyde de carbone sur les oxydes de cuivre et de plomb, qui est si simple puisqu'il n'y a qu'un phénomène de réduction, est beaucoup plus complexe sur les oxydes de fer, de nickel et de cobalt.

Lothian Bell, grand métallurgiste anglais, avait entrepris ces recherches dans le but d'expliquer les réactions complexes qui se passent dans les hauts fourneaux ([1]). La

([1]) *Chem. Soc.*, juin 1869. — *Iron and Steel Institute*, t. I, p. 85, 1871.

réduction de l'oxyde de fer peut être représentée par

$$Fe^2O^3 + (x+3)CO = Fe^2 + 3CO^2 + xCO.$$

Lothian Bell, ayant remarqué la présence d'un résidu noir insoluble dans l'acide chlorhydrique, pensa que c'était du charbon dû à la réaction $2CO = CO^2 + C$. Il fit un très grand nombre d'expériences qui montrèrent que la température la plus favorable au dépôt de carbone est 400°-450°. D'après ce savant, la différence d'importance observée dans les dépôts de charbon avec les différents oxydes de fer tient probablement à une différence de structure, due elle-même à la différence de température à laquelle on a calciné les minerais; de plus, le phénomène de désoxydation du minerai et celui du dépôt de charbon ne peuvent pas commencer à la même température.

L'action de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de fer étant considérée en plusieurs temps, on a un mélange de fer métallique, d'un oxyde inconnu $Fe^xO^y$ $(x>y)$, et de carbone.

Lothian Bell pensa alors que la formule de réaction devait être celle-ci :

$$Fe^xO^y + zCO = zC + Fe^xO^{y+z} \qquad (x>y),$$

et qu'il y avait tendance aux réactions suivantes :

1° Action de l'oxyde de carbone sur $F^xO^y$ donnant de l'acide carbonique et un oxyde inférieur;

2° Réaction de cet oxyde inférieur sur l'oxyde de carbone donnant $F^xO^y$ et un dépôt de carbone;

3° Action du carbone sur $F^xO^y$ donnant le métal, l'oxyde inférieur et un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique;

4° Action du fer métallique sur l'oxyde de carbone donnant $Fe^xO^y$ ou l'oxyde inférieur, et mettant le carbone en liberté;

5° Action de l'acide carbonique sur le charbon, le fer métallique et l'oxyde inférieur.

Il y aurait *différents équilibres entre ces réactions.*

Toutes les expériences de Lothian Bell sont relatives aux quantités de charbon se déposant sur des poids connus d'oxydes métalliques, à différentes températures. Ainsi, avec les oxydes de fer, suivant leur état physique et leur origine, les poids de carbone obtenus à la température de fusion du zinc ont varié de 2,3 à 476,5 pour 100 du poids de fer mis en réaction. Avec l'oxyde de nickel, à la même température, le poids du carbone était dans la proportion de 250 pour 100 du nickel présent.

Deville a constaté qu'en soumettant à un courant d'oxyde de carbone un faisceau de fils de clavecin placé dans un tube de porcelaine chauffé seulement sur une petite longueur, de sorte que le milieu soit à 1300° et les extrémités à 400°, celles-ci se recouvrent seules de carbone, les parties portées au rouge se transformant en acier.

D'après Grüner [1], le dépôt de carbone sur le fer métallique apparaît dès que l'action de l'oxyde de carbone est tempérée par l'acide carbonique ou un excès d'oxygène; *la réaction serait probablement nulle* si le fer était absolument privé de tout mélange d'oxydes. Le carbone déposé est une sorte de carbone ferreux contenant 7 pour 100 de fer; il renfermerait aussi une faible dose de fer oxydé, en majeure partie magnétique, dont le rôle semblerait essentiel dans la réaction qui provoque le dépôt de carbone. En résumé, pour qu'il y ait dépôt de carbone ($2\,CO = CO^2 + C$), il faut la présence simultanée du fer métallique et de l'oxyde de fer : le fer pour fixer le carbone, l'oxyde de fer pour retenir l'oxygène. De plus, *l'action de l'oxyde de carbone doit être tempérée par l'acide*

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 28; t. LXXIV, p. 226

*carbonique* :

$$3\,FeO + CO = Fe^3O^4 + C,$$
$$Fe^3O^4 + CO = 3\,FeO + CO^2.$$

M. Moissan, en étudiant (¹) les oxydes métalliques de la famille du fer, a montré que, par l'action réductrice de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone, on obtenait toujours comme premier terme de la réaction l'oxyde magnétique $Fe^3O^4$; à 500°, on a le protoxyde FeO; à 650° seulement, on obtient le fer métallique.

Schützenberger (²) a répété l'expérience de Deville en employant du gaz parfaitement exempt d'acide carbonique et du fer en fils préalablement réduit par l'hydrogène. Le dépôt de carbone s'est produit sur les parties les plus froides, tandis que le milieu du faisceau est resté métallique; en même temps on pouvait constater l'existence de l'acide carbonique dans le gaz issu du tube. La présence préalable d'un composé oxygéné (acide carbonique ou oxyde de carbone) ne paraît donc pas indispensable. Le fer agit sur l'oxyde de carbone comme il le fait sur l'ammoniaque, et cette influence serait probablement favorisée par l'affinité du métal dans lequel se diffuse le gaz pour le carbone. Si le même phénomène ne se produit pas au rouge vif, cela tient à ce qu'à cette température le carbone réagit énergiquement sur l'acide carbonique; l'action inverse devient prépondérante et détruit en grande partie l'effet de l'action directe.

M. Berthelot (³) a étudié l'action de la chaleur seule sur l'oxyde de carbone. En opérant sur des tubes contenant 50 à 60$^{cc}$ de gaz, il a obtenu 3 à 4 millièmes d'acide carbonique

---

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XXI, p. 199; 1880.

(²) *Traité de Chimie générale*, t. II, p. 475.

(³) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 394. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. XIV, p. 126.

environ ; ces tubes en verre étaient chauffés sur une grille à gaz, aussi fortement que possible sans les fondre (environ 550°). D'après M. Berthelot, l'apparition même de l'acide carbonique, à dose comparable, soit au rouge, soit à 550°, tantôt avec production de charbon, tantôt sans dépôt de cet élément, ne laisse guère de doute sur le mécanisme même de la décomposition. Ce n'est pas une dissociation simple, mais la décomposition doit être précédée par une polymérisation, le produit condensé se séparant aussitôt en acide carbonique et en sous-oxydes. Entre ces composés, on conçoit d'ailleurs l'existence d'une dissociation complexe, où intervient l'oxyde de carbone et qui limite la transformation :

$$n\mathrm{CO} = \mathrm{C}^n\mathrm{O}^n, \qquad \mathrm{C}^n\mathrm{O}^n = \mathrm{C}^{n-1}\mathrm{O}^{n-2} + \mathrm{CO}^2.$$

Le plus simple de ces sous-oxydes correspondrait à $C^2H^2$, soit $C^2O$, et serait gazeux. Le mécanisme de cette transformation singulière rentrerait dès lors dans les mêmes lois que les polymérisations et décompositions pyrogénées des carbures d'hydrogène.

En résumé, peu d'expériences ont été faites au point de vue quantitatif. Il est vrai que Lothian Bell a fait plus de 400 déterminations, mais elles se rapportent aux quantités de charbon se déposant sur des poids connus d'oxydes métalliques, à différentes températures ; il n'a pas cherché les proportions relatives d'acide carbonique et d'oxyde de carbone qui se forment.

Il était donc intéressant de préciser, au point de vue théorique, les conditions dans lesquelles la réaction $2\mathrm{CO} = \mathrm{CO}^2 + \mathrm{C}$ rentre dans la classe des phénomènes réversibles, et de montrer, au point de vue pratique, le rôle important qu'elle joue dans certaines opérations industrielles : dans la marche des gazogènes, elle explique en effet pourquoi il est impossible, surtout aux basses

températures, d'obtenir de l'oxyde de carbone sans acide carbonique et elle rend compte des dépôts de suie dans les conduites et les collecteurs des gazogènes.

La réaction inverse $CO^2 + C = 2CO$ n'est pas moins importante à envisager au point de vue industriel. L'emploi de l'acide carbonique comme auxiliaire de la gazéification, basé sur cette réaction, a été mis à l'ordre du jour par la réalisation du nouveau four Siemens, très heureusement combiné pour permettre le passage des fumées sous le gazogène en telle proportion que l'on veut.

Ce Travail est divisé en six Chapitres : les deux premiers contiennent les résultats numériques obtenus en étudiant la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques et la décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon. Le Chapitre III est consacré à la vérification expérimentale des lois numériques des équilibres chimiques, telles qu'elles ont été formulées par Gibbs, Van't Hoff et Le Chatelier, et le Chapitre IV, à l'étude de la réaction $CO^2 + H \rightleftarrows CO + H^2O$. Le Chapitre V renferme l'exposé de quelques applications pratiques résultant de l'ensemble des résultats numériques mentionnés dans le cours de cette étude. Enfin les conclusions font l'objet du sixième Chapitre.

## CHAPITRE I.

### DÉCOMPOSITION DE L'OXYDE DE CARBONE EN PRÉSENCE DES OXYDES MÉTALLIQUES.

L'oxyde de carbone est obtenu par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le formiate de soude ; le gaz produit, contenant environ 97 pour 100 d'oxyde de carbone pur, est recueilli dans des gazomètres de Regnault. Avant d'être mis en réaction, il traverse une colonne de cuivre de $0^m,25$ de longueur, chauffée au rouge, un flacon de potasse et un tube en U contenant des pastilles de potasse.

Un tube témoin à eau de baryte indique que l'oxyde de carbone est complètement privé de gaz carbonique avant d'arriver aux tubes desséchants à ponce sulfurique.

Voici quelques analyses donnant la composition centésimale de l'oxyde de carbone employé : elles ont été faites au moyen de la burette de Bunte, l'oxygène étant absorbé au moyen du pyrogallate de potasse, et l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide.

1° Prise d'essai : 105$^{cc}$; après pyrog. pot. : 105$^{cc}$; après $Cu^2Cl^2$ : 3$^{cc}$; — d'où 97,1 pour 100 de CO pur;

2° Prise d'essai : 104$^{cc}$8; après pyrog. pot. : 104$^{cc}$,8; après $Cu^2Cl^2$ : 3$^{cc}$,4; — d'où 96,7 pour 100 de CO pur;

3° Prise d'essai : 108$^{cc}$,2; après pyrog. pot. : 108$^{cc}$,2; après $Cu^2Cl^2$ : 2$^{cc}$,6; — d'où 97,5 pour 100 de CO pur.

## Dispositifs expérimentaux.

Les oxydes métalliques sont employés à un état très divisé, la pierre ponce étant prise comme support. Cette ponce, imbibée de nitrate, est calcinée au rouge.

Suivant que l'on opère à des températures supérieures ou inférieures à 650°, on emploie soit le verre, soit la porcelaine.

1° *Température de* 445°. — Les grains de ponce sont contenus dans des tubes en verre de 15$^{mm}$ de diamètre intérieur et de 60$^{mm}$ à 70$^{mm}$ de longueur, étirés en pointe à chaque extrémité.

Ces tubes sont chauffés dans un bain de vapeur de soufre. L'appareil dont on fait usage à cet effet se construit aisément au moyen d'une bouteille en fer servant au transport du mercure [1], on lui enlève la calotte supérieure que l'on remplace par un collet circulaire à face plane, sur lequel se trouve fixé par des pinces à vis de pression un

[1] Deville et Troost, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3$^{e}$ série, t. LVIII, p. 268.

couvercle en fer. La bouteille en fer est traversée au milieu environ de sa hauteur par un tube en fer rivé et ouvert. A la partie supérieure de la bouteille est ajusté un gros tube en fer, de $0^m,60$ à $0^m,80$ de long, incliné à l'horizon d'environ 45° à 50°. Les joints du couvercle sont rendus hermétiques par un lut argileux. Le tout est placé sur un fourneau à gaz.

On entretient l'ébullition du soufre de façon que les vapeurs, montant dans une partie du tube incliné, s'y condensent et retombent dans le récipient.

Les tubes à ponce sont mis en communication avec l'oxyde de carbone. Lorsque les oxydes métalliques sont complètement réduits et qu'il y a eu dépôt de charbon (il faut environ une heure de passage du gaz pour arriver à ce résultat), on ferme le tube à la lampe et on le laisse chauffer pendant un temps plus ou moins long. L'expérience terminée, on retire le tube du bain de soufre, et l'on extrait les gaz à l'aide de la pompe à mercure. On les analyse ensuite.

Chaque essai porte sur un volume des gaz mélangés de $12^{cc}$ à $15^{cc}$. L'acide carbonique est absorbé par la potasse caustique, les traces d'oxygène par le pyrogallate de potasse et l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide.

Il faut avoir soin de faire l'extraction des gaz, le tube étant encore chaud : il y a à craindre en effet la formation des combinaisons métalliques que l'oxyde de carbone est susceptible de fournir (fer-carbonyle, nickel-carbonyle, et très probablement cobalt-carbonyle) (¹).

J'ai constaté le fait sur des tubes contenant de l'oxyde de nickel qui avaient été fermés au mois d'août 1898 et qui n'ont été ouverts qu'au mois d'octobre suivant; les

---

(¹) MOND, LANGER et QUINCKE, *Chem. Soc.*, t. LVII, p. 749. — BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1343. — MOND et QUINCKE, *Chem. Soc.*, t. LIX, p. 604. — MOND et LANGER, *Chem. Soc.*, t. LIX, p. 1090. — P. SCHÜTZENBERGER, *Agenda du Chimiste;* 1892.

grains de ponce contenus dans ces tubes, étant chauffés, ont donné lieu à la formation d'un enduit métallique, dû à la décomposition du nickel-carbonyle formé par refroidissement. Par suite de cette formation de nickel-carbonyle, les proportions relatives d'acide carbonique et d'oxyde de carbone contenus dans les tubes ouverts à froid sont différentes de celles obtenues avec les tubes ouverts à chaud. Ainsi, dans le cas précédent, j'ai obtenu 87,5 pour 100 de $CO^2$ et 12,5 pour 100 de CO, au lieu de 42,1 pour 100 de $CO^2$ et 57,9 pour 100 de CO; dans un autre tube ayant également été ouvert deux mois après avoir été chauffé, j'ai obtenu 55,7 pour 100 de $CO^2$ et 44,3 pour 100 de CO au lieu de 1,5 pour 100 de $CO^2$ et 98,5 pour 100 de CO.

2° *Température de* 650°. — Le dispositif expérimental est le même qu'à la température de 445°. Il faut cependant avoir la précaution d'envelopper les tubes de verre dans une lame de clinquant, afin de les préserver des déformations que le verre peut prendre à la température de 650°; ce point 650° est en effet la limite à laquelle le verre se ramollit sans cependant fondre ni perdre la forme sous laquelle il a été amené. Les parties effilées de ces tubes doivent être aussi épaisses que possible pour mieux résister à l'action de la chaleur, action que l'on prolonge plusieurs heures dans certains essais.

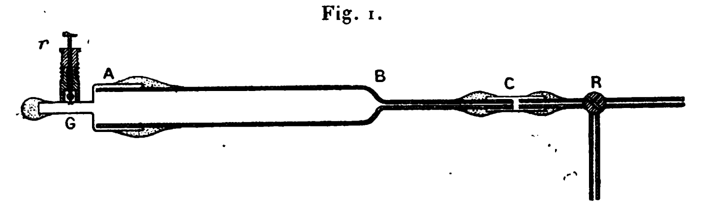
Les tubes sont garnis de grains de ponce imprégnés d'oxydes métalliques; on fait arriver le gaz oxyde de carbone, et lorsque le dépôt de charbon commence à apparaître (il faut ici un temps plus long qu'à 445°), on scelle les tubes et on les laisse chauffer pendant des temps plus ou moins longs. Pour les raisons déjà indiquées, l'extraction des gaz doit se faire à chaud.

Les tubes de verre sont chauffés dans un four Mermet, la température étant repérée au moyen d'un couple thermoélectrique de M. H. Le Chatelier.

3° *Températures supérieures à* 650°. — Pour les expériences faites aux températures supérieures à 650°, le dispositif décrit précédemment doit être modifié : la porcelaine remplace le verre.

Je me suis servi d'un tube ABC en porcelaine vernissée extérieurement et intérieurement; sur une longueur AB de $400^{mm}$, ce tube a $30^{mm}$ de diamètre extérieur et $24^{mm}$ de diamètre intérieur; il est continué par une partie capil-

Fig. 1.




laire BC, de $200^{mm}$ de longueur, $9^{mm}$ de diamètre extérieur et $1^{mm}$ de diamètre intérieur.

L'extrémité C du tube capillaire est reliée, à l'aide d'un joint au mastic Golaz, à un robinet R à trois voies permettant de mettre l'appareil en communication, soit avec la pompe à mercure, soit avec l'extérieur.

La partie large du tube est remplie sur une longueur de $100^{mm}$ environ avec de la ponce cobaltée, nickelée ou ferrée, ayant déjà subi l'action de l'oxyde de carbone à la température de 445°, et recouverte de carbone provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone. On achève de garnir l'intérieur avec des morceaux de porcelaine, et l'on ferme avec une garniture métallique G mastiquée au golaz, cette garniture étant munie d'un robinet à pointeau *r*. C'est de ce côté que l'on fait arriver le gaz destiné à être mis en expérience.

L'appareil ainsi monté (voir *fig.* 1) est installé dans un four Mermet, de façon que la partie du tube contenant la ponce soit exposée directement à l'action de la chaleur; la température est repérée au moyen d'un couple thermo-

électrique. On remplit d'oxyde de carbone, on ferme les robinets R et $r$, et on laisse chauffer pendant des temps plus ou moins longs. On extrait ensuite les gaz avec la pompe à mercure, l'appareil étant encore chaud. Le dispositif capillaire décrit plus haut favorise le refroidissement immédiat du mélange gazeux; de plus, l'analyse faite correspond exactement à l'état du mélange tel qu'il existe, car, au moment de l'extraction, on supprime instantanément tout contact entre les gaz et le carbone.

### Mesure des températures.

Les expériences de Lothian Bell avaient toutes été faites à une même température. Les mesures quantitatives qui font l'objet de ce travail n'avaient de réel intérêt que si elles étaient faites à diverses températures, afin de pouvoir déterminer la loi de variation du phénomène de décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques.

Pendant longtemps, en effet, l'absence de procédés pratiques et rigoureux pour la mesure des températures élevées a rendu impossibles les recherches supérieures à 450°.

L'emploi des bains de vapeur d'un corps bouillant à une température connue (cadmium à 860°, zinc à 930) est fort commode, parce qu'il simplifie la mesure des températures; mais il ne permet pas de suivre la marche du phénomène à des degrés assez rapprochés.

En raison de leur facilité d'emploi et de la précision de leurs indications, les couples thermo-électriques sont préférables à tous les procédés pyrométriques pour les recherches courantes, scientifiques et industrielles. Aussi ai-je employé le pyromètre thermo-électrique de M. Le Chatelier, cette méthode de détermination des températures présentant des avantages précieux : petit volume du corps thermo-électrique, de la soudure, qui lui permet de se mettre à peu près instantanément en équilibre de température avec

le corps étudié; possibilité de mettre le galvanomètre, appareil de mesure, à une distance quelconque du foyer où l'on expérimente.

Je ne développerai pas longuement les conditions nécessaires pour obtenir de bons résultats, renvoyant pour cela aux Ouvrages spéciaux ([1]). Je me contenterai de décrire rapidement le dispositif expérimental dont je me suis servi au cours de ces recherches.

J'emploie un couple platine-platine rhodié, dont les fils ont $0^{mm},5$ de diamètre. L'appareil de mesure est un galvanomètre à cadre mobile de MM. Desprez-d'Arsonval, dans lequel la lecture se fait au moyen d'un microscope; cet appareil, construit par M. Carpentier, est d'un emploi très commode; très facilement transportable, il peut être placé à n'importe quel endroit et permet de faire les lectures, même en pleine lumière. Il a seulement le défaut d'être sujet à un déplacement du zéro, résultant du chauffage dissymétrique du corps de la lunette par la petite lampe qui éclaire le réticule. Les fils droits de suspension du cadre mobile sont remplacés par de grosses spirales qui offrent une résistance absolue au choc pendant les transports. Notons que l'emploi de cet appareil exige un dispositif, très simple il est vrai, qui permette de mettre au cours des expériences le galvanomètre en court-circuit de façon à vérifier la position du zéro.

Il est très facile de régler l'appareil en assurant sa verticalité au moyen d'un fil à plomb placé à l'intérieur de la boîte qui renferme le système de l'aimant et du cadre mobile.

Les soudures thermo-électriques, comme du reste tout autre corps chauffé à une température élevée, se détruisent plus ou moins rapidement à l'usage. D'autre part, le pouvoir thermo-électrique des métaux est considérablement

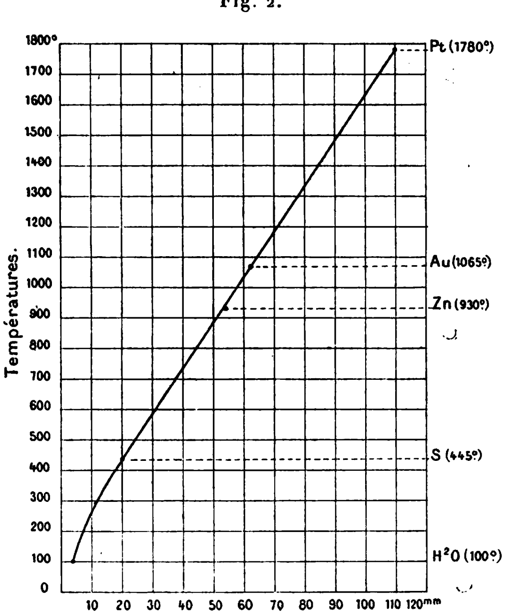
---

([1]) LE CHATELIER et BOUDOUARD, *Mesure des températures élevées*, p. 102-141 (Carré et Naud, éditeurs).

modifié par les plus faibles changements de composition chimique. Il en résulte que la graduation d'un couple doit être répétée, non seulement quand on change les fils, mais aussi quand on les raccourcit de quelques centimètres. Mais si la graduation devait chaque fois être faite au moyen du thermomètre à air, les avantages de la méthode thermo-électrique deviendraient complètement illusoires.

Pratiquement on se contente de faire cette graduation

Fig. 2.




au moyen d'un certain nombre de points fixes de fusion et d'ébullition. Les points dont l'emploi est le plus recommandable en raison de la précision avec laquelle ils sont connus sont les suivants :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ébullition | de l'eau........ | 100° | Fusion | de l'étain.... | 228 |
| » | de la naphtaline. | 218 | » | du zinc...... | 420 |
| » | du soufre...... | 443 | » | de l'or...... | 1065 |
| » | du zinc......... | 930 | » | du platine... | 1780 |

Les points de fusion sont d'un emploi plus simple que les points d'ébullition aux températures élevées.

Je donne ici la courbe de graduation du couple platine-platine rhodié que j'ai employé, relié à un galvanomètre modèle Carpentier (*fig.* 2).

| Points fixes. | Températures. | Déviations du galvanomètre. |
|---|---|---|
| Ébullition de l'eau ....... | 100° | 4,5 |
| » du soufre ...... | 445 | 20,0 |
| » du zinc ........ | 930 | 53,0 |
| Fusion de l'or ........... | 1065 | 62,0 |
| » du platine ........ | 1780 | 110,0 |

---

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ([1]).

### 1. — Température de 445°.

I. — Expériences faites avec de la ponce imprégnée d'oxyde de fer. Les différentes séries d'essais ont été faites en mettant, dans le tube destiné à être chauffé, soit 30 grains de ponce ($0^{gr},0673$ d'oxyde), soit 10 grains ($0^{gr},0224$), soit 1 grain ($0^{gr},0022$) ([2]).

II. — Expériences faites avec de la ponce imprégnée d'oxyde de nickel. Les différentes séries d'essais ont été faites en mettant, dans le tube destiné à être chauffé, soit 30 grains de ponce ($0^{gr},15$ d'oxyde), soit 10 grains ($0^{gr},05$), soit 1 grain ($0^{gr},005$).

III. — Expériences faites avec de la ponce imprégnée d'oxyde de cobalt. Les différentes séries d'essais ont été

---

([1]) Pour le détail des expériences, voir *Thèse pour le Doctorat ès Sciences*. Gauthier-Villars, éditeur; Paris, 1901.

([2]) Les poids mentionnés ici et plus loin ont simplement pour but d'indiquer l'ordre de grandeur des quantités d'oxydes métalliques mis en réaction dans chacune des expériences.

faites en mettant, dans le tube destiné à être chauffé, soit 30 grains de ponce ($0^{gr}$, 15 d'oxyde), soit 10 grains ($0^{gr}$,05), soit 1 grain ($0^{gr}$,005).

En résumé, les essais ont porté sur des quantités d'oxydes métalliques variant dans le rapport de 30 à 1 ; les temps de chauffe ont été au minimum de huit minutes, au maximum de sept heures. Les résultats obtenus sont réunis dans les deux Tableaux suivants :

| Quantité d'oxyde de fer. | $8^m$ | | $40^m$ | | $64^m$ | | $80^m$ | | $3^h$ | | $6^h$ | | $7^h$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO |
| gr 0,0673... | 30,2 | 69,8 | 57,4 | 42,6 | ″ | ″ | 87,0 | 13,0 | 94,8 | 5,2 | 100 | ″ | ″ | ″ |
| 0,0224 .. | 16,1 | 83,9 | ″ | ″ | 62,9 | 37,1 | ″ | ″ | ″ | ″ | ″ | ″ | 100 | ″ |
| 0,0022... | 2,9 | 97,1 | ″ | ″ | 36,6 | 63,4 | ″ | ″ | ″ | ″ | 52,3 | 47,7 | ″ | ″ |

| Quantités d'oxydes métalliques. | $8^m$ | | $1^h$ | | $2^h$ | | $4^h15^m$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO |
| | | | | *Oxyde de nickel.* | | | | |
| gr 0,15 ........ | 100 | ″ | ″ | ″ | ″ | ″ | ″ | ″ |
| 0,05 ........ | 90,9 | 9,1 | 100 | ″ | ″ | ″ | ″ | ″ |
| 0,005 ....... | 25,9 | 74,1 | 88,4 | 11,6 | 96,3 | 3,7 | 100 | ″ |
| | | | | *Oxyde de cobalt.* | | | | |
| 0,15 ........ | 100 | ″ | ″ | ″ | ″ | ″ | ″ | ″ |
| 0,05 ........ | 89,7 | 10,3 | 100 | ″ | ″ | ″ | ″ | ″ |
| 0,005 ....... | 47,6 | 52,4 | 81,2 | 18,8 | 93,9 | 6,1 | 100 | ″ |

Ces nombres indiquent les quantités pour 100 d'acide carbonique formé et d'oxyde de carbone non décomposé.

IV. — Si l'on examine les résultats contenus dans les deux Tableaux précédents, on constate que la réaction de décomposition de l'oxyde de carbone est beaucoup plus rapide si l'on opère en présence de grandes quantités d'oxydes. Y a-t-il là une action de masse ou une action de

surface de contact? Les expériences de cette série ont pour but de trancher la question. Au lieu d'opérer avec des oxydes extrêmement divisés, j'ai fait des essais avec des oxydes très compacts ; je me suis adressé aux oxydes anhydres de fer que l'on trouve à l'état naturel : le fer oligiste et la magnétite. Dans chaque essai, j'ai pris une même quantité d'oxyde ($10^{gr}$), débité en morceaux plus ou moins gros, ou bien à l'état pulvérulent : les surfaces de contact étaient sensiblement égales à $15^{cq}$ pour le n° 1 (morceaux de $6^{mm}$ de côté), $30^{cq}$ pour le n° 2 (morceaux de $4^{mm}$ de côté), $125^{cq}$ pour le n° 3 (morceaux de $2^{mm}$ de côté) ; pour le n° 4 (poudre), la surface de contact était très considérable.

Les expériences, faites à 445° et conduites comme il a été dit plus haut (voir page 14), ont donné les résultats suivants avec l'oxyde de fer magnétique :

| Durée de l'essai. | État physique du minerai. | $CO^2$ pour 100. | CO pour 100. |
|---|---|---|---|
| Six heures........ | n° 1 | 31,8 | 68,2 |
| » ........ | n° 2 | 39,7 | 60,3 |
| » ........ | n° 3 | 47,8 | 52,2 |
| » ........ | n° 4 | 67,5 | 32,5 |

c'est-à-dire que, toutes choses égales d'ailleurs, la quantité d'acide carbonique formé est d'autant plus grande que l'oxyde de fer présente une surface de contact plus considérable.

Avec le fer oligiste, les résultats conduisent aux mêmes conclusions :

| Durée de l'essai. | État physique du minerai. | $CO^2$ pour 100. | CO pour 100. |
|---|---|---|---|
| Dix minutes....... | n° 1 | 85,7 | 14,3 |
| » ...... | n° 3 | 87,8 | 13,2 |
| » ...... | n° 4 | 89,8 | 10,2. |

V. — Dans les expériences des séries I, II et III, tant pour les oxydes de fer que pour les oxydes de nickel et de

cobalt, les quantités de charbon déposé au moment de la fermeture des tubes sont du même ordre de grandeur que les quantités des oxydes métalliques mis en réaction. J'ai voulu voir si, même en présence de grandes quantités de charbon, la réaction a toujours lieu.

J'ai pris du charbon de bois calciné dans un courant de chlore pour enlever l'hydrogène qu'il peut contenir, puis lavé et séché. Ce charbon, débité en morceaux de la grosseur d'une noisette, est imprégné d'une solution d'azotate de fer, de nickel ou de cobalt, puis calciné. Je me suis alors trouvé en présence de grandes quantités de charbon relativement aux quantités d'oxydes : pour le fer, le rapport du poids du charbon à celui de l'oxyde est 13 ; pour le nickel et le cobalt, ce rapport est égal à 9.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus :

| Quantités d'oxydes métalliques. | 8^m $CO^2$ | 8^m CO | 6^h $CO^2$ | 6^h CO |
|---|---|---|---|---|
| *Oxyde de fer.* | | | | |
| $0^{gr},244$ ............. | 33,3 | 66,7 | 84,1 | 15,9 |
| $0^{gr},008$ ............. | 7,9 | 92,1 | 79,7 | 20,3 |

| Quantités d'oxydes métalliques. | 8^m $CO^2$ | 8^m CO | 4^h 15^m $CO^2$ | 4^h 15^m CO |
|---|---|---|---|---|
| *Oxyde de nickel.* | | | | |
| $0^{gr},474$ ............. | 64,0 | 36,0 | 99,1 | 0,9 |
| $0^{gr},0158$ ............ | 25,3 | 74,7 | 65,4 | 34,6 |
| *Oxyde de cobalt.* | | | | |
| $0^{gr},417$ ............. | 96,9 | 3,6 | 98,8 | 1,2 |
| $0^{gr},0139$ ............ | 17,4 | 82,6 | 84,4 | 15,6 |

**2. — Température de 650°.**

VI. — Expériences faites avec de la ponce imprégnée d'oxyde de fer. Les différents essais ont été faits en mettant, dans le tube destiné à être chauffé, soit 30 grains de

ponce (0gr,0673), soit 10 grains (0gr,0224), soit 1 grain (0gr,0022).

VII. — Expériences faites avec de la ponce imprégnée d'oxyde de nickel. Les différents essais ont été faits en mettant, dans le tube destiné à être chauffé, soit 30 grains de ponce (0gr,15), soit 10 grains (0gr,05), soit 1 grain (0gr,005).

VIII. — Expériences faites avec de la ponce imprégnée d'oxyde de cobalt. Les différents essais ont été faits en mettant, dans le tube destiné à être chauffé, soit 30 grains de ponce (0gr,15), soit 10 grains (0gr,05), soit 1 grain (0gr,005).

Le Tableau suivant donne l'ensemble des résultats obtenus dans les séries VI, VII et VIII.

| Quantités d'oxyde. | 8m | | 6h | | 7h | | 9h | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO |
| | | | *1° Oxyde de fer.* | | | | | |
| gr 0,0673 ...... | 18,6 | 81,4 | 39,1 | 60,9 | " | " | " | " |
| 0,0224 ...... | 9,8 | 90,2 | 23,1 | 76,9 | " | " | " | " |
| 0,0022 ...... | 2,1 | 97,9 | 22,5 | 77,5 | " | " | " | " |
| | | | *2° Oxyde de nickel.* | | | | | |
| 0,15 ........ | 31,3 | 68,7 | 42,1 | 57,9 | " | " | " | " |
| 0,05 ........ | 6,9 | 93,1 | 27,5 | 72,5 | " | " | " | " |
| 0,005 ...... | 1,5 | 98,5 | 25,0 | 75,0 | " | " | " | " |
| | | | *3° Oxyde de cobalt.* | | | | | |
| 0,15 ........ | 39,7 | 60,3 | 61,5 | 38,5 | 61,0 | 39,0 | 61,5 | 38,5 |
| 0,05 ........ | 33,3 | 66,7 | 60,9 | 39,1 | " | " | " | " |
| 0,005 ....... | 20,0 | 80,0 | 59,2 | 60,8 | " | " | " | " |

### 3. — Température de 800°.

IX. — Expériences faites avec de la ponce imprégnée d'oxyde de fer.

X. — Expériences faites avec de la ponce imprégnée d'oxyde de nickel.

XI. — Expériences faites avec de la ponce imprégnée d'oxyde de cobalt.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus dans les séries d'expériences faites à 800° :

| Temps de chauffe. | Oxyde de cobalt. | | Oxyde de nickel. | | Oxyde de fer. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO | $CO^2$ | CO |
| 8m...... | 4,4 | 95,6 | 3,0 | 97,0 | 3,2 | 96,8 |
| 30m...... | 5,5 | 94,5 | 4,8 | 95,2 | // | // |
| 45m ..... | 5,6 | 94,4 | // | // | // | // |
| 2h15m ..... | 7,0 | 93,0 | 6,3 | 93,7 | // | // |
| 4h......... | 6,5 | 93,5 | 6,7 | 93,3 | // | // |

*Résultats.* — La réaction de décomposition de l'oxyde de carbone est fonction du temps et de la température. La vitesse de réaction, plus grande à 800° qu'à 650°, dépend aussi de la quantité d'oxyde métallique présent, cette action étant fonction, non pas des masses d'oxydes mises en expérience, mais des surfaces de contact présentées par ces oxydes, comme le montrent les expériences de la série IV faites avec des oxydes de fer naturels, très compacts.

Avec les oxydes de nickel et de cobalt, il faut un temps beaucoup moins long qu'avec l'oxyde de fer pour arriver à la limite de décomposition. Dans l'une des séries d'expériences faites avec l'oxyde de fer, au bout de six heures de chauffe, la décomposition n'est pas totale; mais il n'est pas douteux qu'au bout d'un temps suffisamment long on arriverait à un résultat identique à celui observé dans les autres cas. D'après les séries d'expériences VII et VIII, l'oxyde de nickel semblerait avoir une action moins accélératrice; mais, suivant le mode de chauffage employé, il se produit des variations inévitables de température qui, d'un essai à l'autre, peuvent atteindre 25°, et comme la variation de décomposition entre 0 et 100 pour 100 se fait dans un intervalle très resserré de température, il peut se

produire des écarts notables entre des expériences censées faites à la même température.

Dans les expériences de la série V, faites à 445° en présence de grandes quantités de charbon par rapport au poids des oxydes, l'allure du phénomène est la même; mais il faut remarquer, d'une manière générale, qu'il y a un ralentissement, et que, toutes choses égales d'ailleurs, on atteint beaucoup moins vite, dans cette série d'expériences, la décomposition complète de l'oxyde de carbone mis en réaction.

La quantité d'acide carbonique formé croît d'une façon régulière. A 445°, la transformation de l'oxyde de carbone est pratiquement totale; aux températures supérieures, la décomposition est limitée : à 650°, la réaction s'arrête lorsque le mélange gazeux contient 61 pour 100 de gaz carbonique et 39 pour 100 d'oxyde de carbone, et à 800° lorsqu'il renferme 7 pour 100 d'acide carbonique et 93 pour 100 d'oxyde de carbone.

Sainte-Claire Deville a montré que si l'on fait passer de l'oxyde de carbone pur sur du noir de fumée, il y a augmentation de poids par suite du dépôt de charbon qui s'y produit et formation de gaz carbonique. J'ai fait quelques expériences analogues à 800° avec de l'oxyde de carbone mélangé d'azote; comme la quantité d'acide carbonique formé est très faible, j'ai substitué la méthode pondérale à la méthode volumétrique.

L'appareil en porcelaine décrit précédemment, garni de morceaux de charbon de bois, est traversé par un courant d'oxyde de carbone dilué dans l'azote [1]; à la sortie de l'appareil, le mélange gazeux est reçu dans l'eau de baryte. Par pesée du carbonate de baryte, on déduit facilement la quantité d'acide carbonique formé.

Le mélange gazeux employé pour ces expériences contenait 27 pour 100 d'oxyde de carbone pur.

---

[1] Pour préparer le mélange gazeux, on remplit partiellement un

1° $5^{lit},800$ de mélange gazeux pendant une heure et demie. — $1^{lit},566$ de CO correspondant. — $CO^3Ba$ obtenu : $0^{gr},323$. — $CO^2$ correspondant : $0^{gr},072$ ; soit 0,68 pour 100 du volume total.

2° $5^{lit}$ en une heure. — $1^{lit},350$ de CO correspondant. — $CO^3Ba$ obtenu : $0^{gr},256$. — $CO^2$ correspondant : $0^{gr},057$ ; soit 0,63 pour 100 du volume total.

A la température de 800°, un mélange gazeux contenant 27 pour 100 d'oxyde de carbone dilué dans l'azote renferme, après son passage sur du charbon, 0,65 pour 100 de gaz carbonique.

## CHAPITRE II.

### DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CARBONIQUE EN PRÉSENCE DU CHARBON.

On sait qu'un courant de gaz carbonique, passant sur du charbon chauffé au rouge, dans un tube de porcelaine, lui cède la moitié de son oxygène et passe à l'état d'oxyde de carbone ; on obtient ainsi un volume de gaz double de celui de l'acide carbonique employé : $CO^2 + C = 2CO$.

Cette réaction se produit toutes les fois que, dans un fourneau allumé, se trouve une couche épaisse de charbon ; l'acide carbonique, formé dans les parties voisines de la grille, se décompose en passant sur le charbon rouge et donne de l'oxyde de carbone qui se dégage à la partie supérieure. Si la température est suffisamment élevée, ce gaz brûle avec la flamme bleue bien connue.

Je me suis donc proposé d'étudier la réaction $CO^2 + C = 2CO$ au point de vue quantitatif à diverses températures.

---

gazomètre de Regnault d'oxyde de carbone pur, et l'on complète avec l'azote obtenu en faisant passer de l'air sur une colonne de cuivre chauffée au rouge.

**Dispositifs expérimentaux.**

Suivant que l'on opère à la température de 650° ou à une température supérieure, on emploie soit le verre, soit la porcelaine.

1° *Température de* 650°. — Comme dans les recherches relatives à la décomposition de l'oxyde de carbone, j'emploie des tubes en verre dans lesquels j'introduis du charbon ; ces tubes, remplis à chaud de gaz carbonique et scellés à la lampe, sont chauffés pendant des temps qui varient de huit minutes à douze heures. Les expériences sont faites, soit en présence du charbon de bois, soit en présence du charbon provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone. Le charbon de bois a été préalablement débarrassé des gaz occlus qu'il peut renfermer, particulièrement de l'hydrogène, en le chauffant au rouge dans un courant de chlore, puis lavant à l'eau et séchant.

Si la réaction $CO^2 + C = 2\,CO$ a lieu effectivement, on doit constater une augmentation de volume du tube ; c'est ce qui se produit dans chaque expérience, et plusieurs d'entre elles ont été négatives parce que, par suite de cette augmentation de volume, les tubes se sont brisés. Pour remédier à cet inconvénient, surtout sensible dans les essais de longue durée, une extrémité seule du tube est scellée ; l'autre extrémité, recourbée, plonge dans le mercure ; de cette façon la réaction s'accomplit sans qu'aucune déformation de l'enveloppe ne se produise, et il suffit de fermer le tube à la lampe lorsque le temps de chauffe est écoulé.

L'extraction des gaz à l'aide de la pompe à mercure est toujours faite à chaud.

Les tubes à expérience, préalablement enveloppés d'une lame de clinquant, sont chauffés dans un four Mermet, la température étant repérée au moyen d'un couple thermo-électrique de M. H. Le Chatelier.

2° *Températures supérieures à* 650°. — J'ai employé

le même dispositif expérimental que dans les expériences relatives à la décomposition de l'oxyde de carbone (*voir* p. 17).

La ponce imprégnée d'oxyde métallique est remplacée par des morceaux de charbon de la grosseur d'une noisette. Lorsque l'appareil est rempli de gaz carbonique, on ferme le robinet à pointeau; la branche verticale du robinet à trois voies plonge dans le mercure. Comme il y a augmentation de la pression par suite de la réaction $CO^2 + C = 2\,CO$, les gaz peuvent s'échapper librement. On laisse chauffer pendant des temps plus ou moins longs, puis l'on extrait les gaz que l'on analyse.

L'appareil ainsi monté est installé dans un four Mermet, de façon que la partie du tube contenant le charbon soit exposée directement à l'action de la chaleur; la température est repérée au moyen d'un couple thermo-électrique de M. H. Le Chatelier.

3° *Mesure des températures.* — Les méthodes employées sont les mêmes que celles décrites précédemment (*voir* p. 18).

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

### 1. — Température de 650°.

I. — Expériences faites en présence de charbon de bois (les morceaux sont de la grosseur d'une noisette).

II. — Expériences faites en présence de charbon déposé sur de la ponce et provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone.

Les résultats des séries I et II faites à la température de 650° sont réunis dans le Tableau suivant :

| | I. Charbon de bois. | | II. Charbon de CO. | |
|---|---|---|---|---|
| Temps de chauffe. | $CO^2$. | CO. | $CO^2$. | CO. |
| 8 minutes.... | 81,8 | 18,2 | 93,0 | 7,0 |
| 64 » ..... | 71,7 | 28,3 | 83,1 | 11,9 |

| Temps de chauffe. | I. Charbon de bois. | | II. Charbon de CO. | |
|---|---|---|---|---|
| | $CO^2$. | CO. | $CO^2$. | CO. |
| 6 heures...... | 65,2 | 34,8 | 70,9 | 29,1 |
| 8 » ...... | 63,1 | 36,9 | » | » |
| 9 » ...... | 62,4 | 37,6 | 69,2 | 30,8 |
| 12 » ...... | 61,5 | 38,5 | » | » |

Dans les deux séries, l'allure du phénomène est la même; dans la seconde, la vitesse de réaction semble être moindre, mais il faut remarquer que la quantité de charbon présent est beaucoup plus petite (25 fois environ) ([1]).

### 2. — Température de 800°.

I. — Expériences faites en présence de charbon de bois (les morceaux sont de la grosseur d'une noisette).

II. — Expériences faites en présence de charbon des cornues (les morceaux sont de la grosseur d'une noisette) ([2]).

III. — Expériences faites en présence de coke (les morceaux étaient de la grosseur de la noisette).

IV. — Expériences faites en présence de charbon déposé sur de la ponce et provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone.

V. — Expériences faites en présence de charbon de bois (les morceaux avaient de $2^{mm}$ à $5^{mm}$ de côté).

VI. — Expériences faites en présence de charbon des cornues (les morceaux avaient de $2^{mm}$ à $5^{mm}$ de côté).

VII. — Expériences faites en présence de coke (les morceaux avaient de $2^{mm}$ à $5^{mm}$ de côté).

Les Tableaux suivants résument les résultats obtenus à

---

([1]) *Voir* les courbes de la *fig.* 3, p. 33.

([2]) Comme pour le charbon de bois, le charbon des cornues et le coke ont été calcinés au rouge dans un courant de chlore, puis lavés et séchés.

la température de 800° :

| Temps de chauffe. | I. Charbon de bois. | | II. Charbon des cornues. | | III. Coke. | | IV. Charbon de CO. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CO^2$. | CO. | $CO^2$. | CO. | $CO^2$. | CO. | $CO^2$. | CO. |
| 8m...... | 17,1 | 82,9 | 86,7 | 13,3 | 83,6 | 16,4 | 13,6 | 86,4 |
| 1h....... | 6,1 | 93,9 | 65,8 | 34,2 | » | » | » | » |
| 1h 30m.... | » | » | » | » | 42,6 | 57,4 | 8,0 | 92,0 |
| 2h 30m.... | » | » | » | » | » | » | 7,1 | 92,9 |
| 6h....... | 6,7 | 93,3 | » | » | 11,0 | 89,0 | » | » |
| 7h....... | » | » | 43,3 | 56,7 | » | » | » | » |
| 9h....... | » | » | » | » | 12,8 | 87,2 | » | » |
| 9h 30m.... | » | » | 29,7 | 70,3 | » | » | » | » |

| Temps de chauffe. | V. Charbon de bois. | | VI. Charbon des cornues. | | VII. Coke. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CO^2$. | CO. | $CO^2$. | CO. | $CO^2$. | CO. |
| 8m....... | 39,9 | 60,1 | 80,1 | 19,9 | 79,1 | 20,9 |
| 1h....... | 9,9 | 90,1 | 41,2 | 58,8 | 39,8 | 60,2 |
| 1h 30m..... | 10,1 | 89,9 | » | » | » | » |
| 6h........ | 6,3 | 93,7 | 17,2 | 82,8 | 15,6 | 84,4 |
| 9h........ | » | » | 12,7 | 87,3 | » | » |

### 3. — Température de 925°.

Des expériences faites avec le même dispositif qu'à 800° m'ont montré que la quantité d'acide carbonique restant diminue de plus en plus; les mesures de volumes devenant de plus en plus délicates, j'ai substitué la méthode pondérale à la méthode volumétrique.

Pendant des temps variables, j'ai fait passer un courant d'acide carbonique sur du charbon ; à la sortie de l'appareil, le mélange gazeux traverse un flacon contenant de l'eau de baryte. Un tube témoin à eau de baryte indique que l'acide carbonique est complètement absorbé. Du poids de carbonate de baryte obtenu, on déduit la quantité d'acide carbonique formé :

1° 1lit,250 de gaz $CO^2$ pendant trente minutes. —

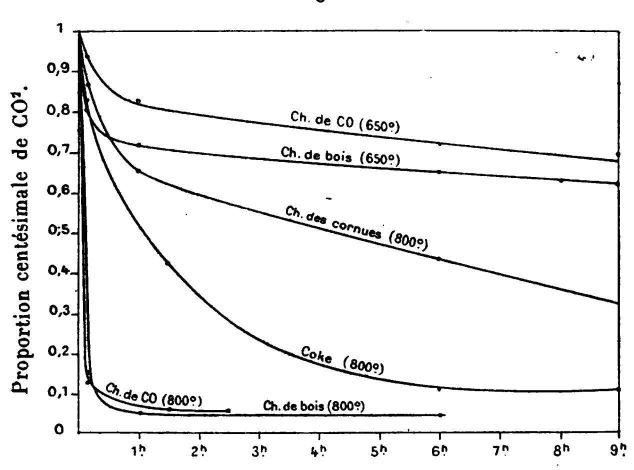
$CO^3Ba$ obtenu : 0gr,3765. — $CO^2$ correspondant : 0gr,0838; soit 3,3 pour 100 (en volume).

2° 3lit,500 de gaz $CO^2$ pendant une heure et demie. — $CO^3Ba$ obtenu : 1gr,4045. — $CO^2$ correspondant : 0gr,3127, soit 4,5 pour 100 (en volume).

*Résultats.* — La décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon croît d'une façon régulière, mais elle n'est pas totale; elle est fonction dn temps et de la température. La limite correspond, à 650°, à un mélange contenant 61,5 pour 100 d'acide carbonique et 39 pour 100 d'oxyde de carbone; à 800°, à un mélange renfermant 7 pour 100 d'acide carbonique et 93 pour 100 d'oxyde de carbone; à 925°, à un mélange tenant 4 pour 100 d'acide carbonique et 96 pour 100 d'oxyde de carbone.

Ce qui est particulièrement intéressant, c'est que les limites obtenues sont précisément celles auxquelles on

Fig. 3.




arrive en étudiant la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques, aux mêmes températures.

Des expériences ont été faites à 800° avec diverses va-

riétés de charbon; dans toutes, l'allure du phénomène est la même; il n'y a de différence que dans la vitesse de réaction, comme le montrent les courbes de la *fig.* 3. Les résultats sont identiques avec le charbon de bois et le coke, que l'on opère en présence de gros ou de petits morceaux; avec le charbon des cornues, en petits morceaux, il y a augmentation de la vitesse de réaction, mais on n'atteint pas encore la limite obtenue avec le charbon de bois et le charbon de CO, du moins après des temps de chauffe n'ayant pas dépassé neuf heures.

*Influence de la pression.* — Les expériences faites dans le but de déterminer l'influence de la pression ont été effectuées à 800°. L'appareil en porcelaine décrit précédemment, garni de morceaux de charbon de bois, est rempli d'air à la pression atmosphérique; puis on ferme le robinet à pointeau et l'extrémité libre du robinet à trois voies plonge dans le mercure. L'oxygène ainsi renfermé dans l'appareil se combine au carbone, et l'on a ainsi de l'acide carbonique dilué dans l'azote de l'air en présence du charbon; sa pression est égale au cinquième de la pression atmosphérique.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

| Temps. | $CO^2$. | CO. |
|---|---|---|
| 8 minutes | 56,37 | 43,63 |
| 1 heure | 38,35 | 61,65 |
| 2 heures | 28,57 | 71,43 |
| 6 heures | 14,65 | 85,35 |
| 7 heures et demie | 9,1 | 90,9 |
| 9 heures | 5,95 | 94,05 |

Au bout de neuf heures de chauffe, nous avons dépassé la limite de 7 pour 100 obtenue en opérant à la pression atmosphérique; sans nous donner la valeur réelle de la limite, ces résultats nous montrent cependant l'influence de la pression. Remarquons aussi que la vitesse de réaction est beaucoup plus petite : il faut plus de neuf heures pour atteindre la limite de réaction, au lieu de deux heures.

## CHAPITRE III.

### LOIS NUMÉRIQUES DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES.

La transformation d'un système chimique en un autre, commencée dans des conditions déterminées et provoquées par ces conditions, peut se poursuivre dans certains cas jusqu'à épuisement du ou des termes du système initial, et cela malgré les modifications progressives qu'éprouve ce système par la présence des termes nouveaux du système final qui augmentent sans cesse, tandis que les termes anciens diminuent de plus en plus.

C'est ainsi que le chlorate de potassium chauffé et maintenu à une température suffisamment élevée se convertit totalement en oxygène et chlorure de potassium; qu'un mélange de deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène se transforme intégralement en eau lorsqu'on le chauffe au rouge en un de ses points, etc.

A côté de ces réactions, nous pouvons en citer d'autres dans lesquelles le phénomène s'arrête complètement dès que, dans le système final, il s'est établi un rapport déterminé entre les termes du système initial et ceux qui proviennent de la transformation. On dit alors que le nouveau système est en *équilibre chimique*. Un des exemples les plus nets de cet ordre de faits nous est fourni par le travail sur l'éthérification de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

Prenons comme système initial un mélange à équivalents égaux d'acide acétique cristallisable et d'alcool éthylique absolu; les deux liquides se dissolvent mutuellement en toutes proportions; le système sera homogène. La réaction est une réaction bimoléculaire dont la vitesse dépend de la concentration de l'acide acétique et de l'alcool et va en s'affaiblissant à mesure que ceux-ci se transforment en éther acétique et eau. Cette vitesse dépend aussi de la température de l'expérience. Les progrès de l'éthérification

peuvent être mesurés après des intervalles de temps égaux en titrant l'acidité du système.

On constate ainsi que l'éthérification continue à s'effectuer avec des vitesses décroissantes jusqu'au moment où, en nombres ronds, $\frac{60}{100}$ de l'acide et de l'alcool employés sont combinés sous forme d'éther. A partir de cette limite, le système se maintient en équilibre et reste stationnaire : il renferme à la fois de l'acide acétique, de l'alcool éthylique, de l'éther éthylacétique, de l'eau.

Cet équilibre, cet arrêt de la réaction ne peuvent pas être attribués à l'abaissement de la concentration. En effet, si nous formons notre système initial avec de l'alcool et de l'acide acétique en proportions équivalentes, et un liquide dissolvant, chimiquement inerte, ajouté en quantité telle que la concentration initiale soit égale à la concentration des termes réagissants dans le système en équilibre, la transformation se produirait et s'arrêterait encore jusqu'à l'éthérification des $\frac{60}{100}$ de l'acide initial.

Voici un autre fait de nature différente qui conduit aussi à un équilibre chimique. Chauffons du carbonate de chaux à 100° dans un vase clos; il y a formation de chaux et d'anhydride carbonique. Cette transformation ne se continue pas jusqu'à disparition complète du sel; elle s'arrête entièrement, la température restant à 1000°, lorsque la tension de l'acide carbonique libre aura atteint une valeur de 520$^{mm}$.

Au point de vue historique, on peut dire que, bien que l'idée de réactions limitées ou d'équilibres chimiques ait déjà été énoncée par Berthollet d'abord, puis par Dumas (doubles décompositions partielles entre sels solubles engendrant d'autres sels solubles) et ensuite appuyée par certaines expériences (Malaguti, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 198), le grand travail de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles sur l'éthérification représente le premier document sérieux sur cette

importante question. Les expériences multiples et précises instituées par ces savants ont permis de formuler des lois mathématiques pour les phénomènes de cet ordre et de fonder leur théorie.

Ajoutons encore que Berthollet avait, au commencement de ce siècle, appelé l'attention des savants sur un ordre de phénomènes grâce auquel on arrive à expliquer très simplement les équilibres ou réactions limitées. Ce sont les *réactions* dites *réversibles*, représentées par des équations dont on peut à volonté renverser les membres.

En faisant passer un courant d'hydrogène sur de l'oxyde magnétique de fer chauffé au rouge, on forme de l'eau et du fer métallique. Réciproquement, en dirigeant un courant de vapeur d'eau sur du fer métallique, également porté au rouge, on régénère l'oxyde de fer avec mise en liberté de l'hydrogène

$$Fe^3O^4 + 4H^2 \rightleftarrows Fe^3 + 4H^2O.$$

On a de même

$$Fe^3O^4 + 4CO \rightleftarrows Fe^3 + 4CO^2,$$
$$Fe^2O^3 + 6\,ClH \rightleftarrows Fe^2Cl^6 + 3H^2O.$$

Dans les idées de Berthollet, la réversibilité d'une réaction était due à l'influence des masses.

Toutes les réactions limitées connues conduisant à des équilibres, aussi bien celles dont nous venons de parler et les phénomènes d'éthérification que d'autres beaucoup plus nombreuses, mises en lumière par les travaux de H. Sainte-Claire Deville et de ses élèves, sont des réactions réversibles, et l'on est autorisé à affirmer que la réversibilité est la condition indispensable de la limitation des réactions chimiques et de la formation d'équilibres.

H. Sainte-Claire Deville a en effet considérablement élargi le champ des réactions limitées et a montré que les équilibres chimiques, loin de constituer une exception, une minorité faible, sont au contraire la règle. Ainsi,

avant ses beaux travaux sur la dissociation, la transformation exprimée par l'équation $H^2 + O = H^2O$ passait pour non réversible. Il en était de même pour $CO + O = CO^2$; $Cl + H = ClH$; $C + O = CO$.

Il en est bien ainsi jusqu'à certaines limites de températures, au delà desquelles on peut avoir $H^2O = H^2 + O$; $CO^2 = CO + O$; $ClH = Cl + H$; $CO = C + O$.

Il en résulte qu'au-dessus de ces températures limites il se produit des systèmes d'équilibre contenant à la fois $H^2O$, H et O; — $CO^2$, CO et O; — ClH, Cl et H.

C'était déjà beaucoup de prouver, par d'ingénieux artifices d'expérience, que les composés réputés les plus stables, tels que $H^2O$, $CO^2$, ClH, se décomposent partiellement sous l'influence d'une température élevée. Sainte-Claire Deville fit plus : il chercha à mesurer le degré de décomposition, de dissociation, c'est-à-dire les rapports entre les termes du système en équilibre. Sans pouvoir arriver à une solution complète de cette question, à cause des énormes difficultés pratiques présentées par ces sortes de recherches d'analyse quantitative faites à de hautes températures, il arriva cependant à des conclusions approchées.

En s'adressant plus tard à d'autres phénomènes, certains de ses élèves, Debray, Isambert, MM. Troost, Hautefeuille, Ditte, Lemoine, parvinrent à formuler et à établir des lois partielles importantes, et à poursuivre dans leurs détails un grand nombre de réactions limitées, comme l'avaient déjà fait Berthelot et Péan de Saint-Gilles pour l'éthérification.

Les réactions pouvant conduire à un équilibre, et par conséquent les réactions réversibles, sont représentées, comme l'a proposé Van't Hoff, par des équations du genre de celle-ci :

$$\text{Système initial} \rightleftarrows \text{Système final},$$

tandis que, pour les réactions non réversibles, nous

aurons :

Système initial $\rightleftarrows$ Système final.

*Facteurs des équilibres chimiques.* — H. Sainte-Claire Deville avait assimilé les transformations chimiques aux transformations physiques en faisant tomber la seule barrière qui semblait isoler l'un de l'autre ces deux ordres de phénomènes, en démontrant que la réversibilité dans les réactions chimiques, loin d'être l'exception, était la règle.

Voici en quels termes (¹) il compare le phénomène de la dissociation de l'eau à la vaporisation de ce liquide en vase clos, limitée pour chaque température par une tension fixe de vapeur :

« Si, dans tous les faits qui viennent d'être exposés, nous remplaçons le mot *condensation* par le mot *combinaison*, le mot *ébullition* par *décomposition ;* si, au lieu de parler d'un liquide qui donne des vapeurs, on parle d'un corps composé qui se résout en ses éléments ; si l'on fait intervenir la chaleur latente de décomposition au lieu de la chaleur latente des vapeurs, on voit que tout est absolument parallèle dans les phénomènes qu'on attribue aujourd'hui à l'affinité et à la cohésion. La nomenclature reste la même ; seulement il faut trouver un mot qui, dans les phénomènes de la transformation partielle d'un corps composé en ses éléments, corresponde à l'évaporation ou transformation partielle d'un liquide en vapeur. C'est le mot *dissociation* que j'ai proposé depuis longtemps et que je vous propose encore aujourd'hui d'adopter pour exprimer le fait correspondant à ce que nous appelons *évaporation*. »

Étant données des quantités déterminées de plusieurs corps susceptibles de produire une réaction limitée par la réaction inverse, il y a, en général, une infinité d'états d'équilibre du système correspondant à toutes les valeurs

(¹) *Leçons sur la dissociation*, p. 295.

possibles de chacun des facteurs desquels dépend l'état d'équilibre. Le but de l'étude des phénomènes d'équilibre est donc de déterminer, dans chaque cas particulier, quels sont les facteurs de l'équilibre, c'est-à-dire les circonstances qui influent sur l'équilibre du système, puis de déterminer les relations mécaniques qui doivent exister entre les grandeurs de ces facteurs pour que le système soit en équilibre.

En rapprochant les diverses études partielles faites sur les équilibres chimiques, on voit que, quelles que soient les réactions considérées, les facteurs de l'équilibre sont les mêmes et qu'ils sont beaucoup moins nombreux qu'on ne le suppose souvent. Ils sont au nombre de six seulement, dont trois facteurs *externes* au système : température, pression, force électromotrice, et trois facteurs *internes* : état physique, nature chimique, condensation ou concentration.

Ainsi, toutes les fois que la température, la pression et la force électromotrice restent constantes, que l'état physique et chimique des corps en présence et leur condensation ne changent pas, l'état d'équilibre du système n'éprouvera pas de modification. Inversement, toute variation de l'un de ces facteurs entraînera une modification de l'état d'équilibre du système.

L'influence et l'importance, au point de vue de l'équilibre, de certains de ces facteurs (température, nature chimique, concentration), ressortent nettement des faits expérimentaux et n'ont été méconnues par personne. La concentration des divers termes d'un système a servi de base à MM. Berthelot, Van't Hoff, Guldberg et Waage pour déterminer les vitesses de réaction et pour formuler les principales lois de l'équilibre.

Il ne suffit pas qu'une influence soit générale et fréquente ; elle doit être nécessaire pour qu'on puisse l'envisager comme facteur de l'équilibre. Une seule exception suffit pour annuler la loi. On doit écarter du nombre des

facteurs de l'équilibre l'influence des corps poreux, l'action catalytique.

Le platine spongieux n'agit sur le mélange d'iode et d'hydrogène que parce qu'il augmente la concentration, et partant la vitesse de la combinaison, et permet ainsi d'atteindre plus rapidement l'équilibre qui, une fois obtenu, est le même que sans son intervention.

Dans d'autres cas, la limite se trouve modifiée, l'équilibre est changé par l'intervention du platine spongieux. Mais le résultat s'explique par ce fait que la masse de platine permet à la transformation de s'effectuer à une température moins élevée, ce qui amène un déplacement de la limite, lorsque la réaction est accompagnée de dégagement ou d'absorption de chaleur.

L'intervention des corps doués de propriétés catalytiques revient donc, soit à une modification de la concentration, soit à un changement de la température; par elle-même, elle ne constitue pas un facteur spécial.

Les relations numériques que l'on peut établir entre les différents facteurs de l'équilibre ne peuvent être vérifiées ou utilisées qu'à la condition d'avoir les moyens d'effectuer la mesure précise de la température, de la pression et de la condensation des corps du système en réaction. Dans les applications pratiques, on n'a en général d'intérêt à connaître que qualitativement le sens des transformations d'un système de corps en équilibre, quand on les chauffe, les comprime, etc.; or on a pu établir expérimentalement un principe fort simple actuellement désigné sous le nom de *loi du déplacement de l'équilibre,* permettant de déterminer *a priori*, dans la plupart des cas, le sens de la transformation d'un système en équilibre chimique lorsqu'on a fait varier un seul facteur à la fois. Ce principe peut être considéré comme une loi purement expérimentale déduite de l'ensemble des études faites sur les équilibres chimiques; mais on peut facilement en vérifier *a posteriori*

l'exactitude sur les équations déduites des principes de la Thermodynamique.

Van't Hoff, en étudiant le sens de la transformation des systèmes chimiques en équilibre quand on fait varier la température, a énoncé la loi suivante qu'il a désignée sous le nom de *principe de l'équilibre mobile* ([1]) :

« Tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace, par un abaissement de la température, vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur. »

En étudiant l'influence des autres facteurs (pression, condensation) dans les équilibres connus, M. H. Le Chatelier a reconnu que le principe de l'équilibre mobile peut être étendu à tous les facteurs de l'équilibre, et il a formulé, sous le nom de *loi de l'opposition de la réaction à l'action,* l'énoncé suivant qui est la forme définitive de la loi du déplacement de l'équilibre, dans toute sa généralité ([2]) :

*Tout système chimique en équilibre éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré.*

Cette loi du déplacement de l'équilibre, d'une importance capitale pour les applications pratiques de la Chimie, était contenue implicitement dans les formules de Gibbs; mais elle n'avait pas été énoncée par lui. Van't Hoff l'avait bien énoncée pour le cas particulier de la température, mais d'une façon incomplète qui semblait la mettre en défaut dans le cas des phénomènes de dissolution ([3]).

---

([1]) *Études de Dynamique chimique*, p. 161.

([2]) *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques* (*Annales des Mines,* 8e série, t. XIII, p. 157).

([3]) J. Willard-Gibbs, *Équilibre des systèmes chimiques* (Traduction de M. H. Le Chatelier), p. 85, 91 et 110.

Appliquons cette loi comme exemple à différents facteurs.

1° *Température.* — Toute élévation de température produit sur un système en équilibre une transformation dans le sens qui correspond à une absorption de chaleur, c'est-à-dire qui produirait un abaissement de température si elle se produisait seule.

Ainsi les *transformations dimorphiques réversibles,* accompagnées d'une absorption de chaleur, sont favorisées par une élévation de température (soufre octéadrique en soufre prismatique; iodure rouge en iodure jaune de mercure, etc.). Quand une transformation dimorphique est occasionnée par une élévation de température avec dégagement de chaleur, on peut être assuré qu'elle n'est pas réversible : tel est le cas de la transformation des oxydes de magnésium, de fer, de chrome, d'aluminium, etc., précipités par voie humide, en oxydes cristallins dits *cuits* sous l'influence de la chaleur.

La *dissolution* de presque tous les corps solides à la température ordinaire s'effectue avec absorption de chaleur; aussi voyons-nous la solubilité croître généralement avec la température. L'hydrate de chaux, le sulfate de cérium, le sulfate de soude anhydre, qui dégagent de la chaleur en se dissolvant, sont moins solubles à chaud qu'à froid.

Lorsque la chaleur de dissolution est nulle ou peu marquée, ce qui est le cas pour le sel marin, la solubilité est indépendante de la température. Suivant Marignac, le sulfate de chaux $SO^4Ca, H^2O$ présente une solubilité croissante aux basses températures et décroissante aux températures plus élevées, avec un maximum entre 30° et 40°. Or M. Berthelot a constaté que la chaleur de dissolution de ce sel change de signe en passant par zéro, dans le même intervalle de température. M. Le Chatelier a fait des remarques analogues avec le butyrate et l'isobutyrate de chaux.

Dans l'étude des *phénomènes de dissociation*, tous les

corps formés avec dégagement de chaleur et dont par suite la décomposition absorbe de la chaleur, ont une dissociation croissante avec la température ($CO^3Ca$, $CO^2$, $H^2O$, etc.). Au contraire les corps à décomposition exothermique (ozone, peroxyde d'azote, acétylène, etc.) sont beaucoup moins dissociables aux températures très élevées. De même, la réaction $2\,CO = CO^2 + C + 42^{Cal}$ sera favorisée par un abaissement de température : l'oxyde de carbone sera plus stable à haute qu'à basse température.

Les *doubles décompositions* endothermiques sont d'autant plus complètes que la température est plus élevée. C'est ainsi que la décomposition de l'acide carbonique par l'hydrogène : $H^2 + CO^2 \rightleftarrows H^2O + CO$, qui est endothermique, augmente quand la température s'élève.

2° *Pression.* — L'augmentation de la pression de tout un système chimique en équilibre amène une transformation qui tend à faire diminuer la pression, et inversement.

La *compression* élève ou abaisse le point de fusion, suivant qu'elle est accompagnée d'une dilatation ou d'une contraction.

Les *transformations dimorphiques* accompagnées d'une diminution de volume s'obtiennent à des températures de plus en plus basses quand la pression augmente (la transformation de l'iodure d'argent est abaissée de plus de cent degrés sous une pression de 3000 atmosphères).

Une augmentation de pression amène la condensation d'une vapeur, tandis qu'une diminution de pression favorise la vaporisation des liquides.

Les *dissociations* se produisant avec augmentation de pression sont accrues quand la pression diminue, et diminuées si la pression augmente (exemple du carbonate de chaux, de l'acide carbonique, de l'eau). Au contraire, la réaction $2\,CO = CO^2 + C$ décroît par une diminution de pression.

Les molécules condensées suceptibles de se résoudre en

molécules plus simples, occupant un volume plus grand (vapeurs de soufre, iode, etc.), se dissocient à température constante, de plus en plus si la pression diminue, de moins en moins si elle augmente.

Quand la dissociation n'est accompagnée d'aucun changement de volume, l'état d'équilibre est indépendant de la pression (dissociation de l'acide iodhydrique, éthérification).

3° *Condensation.* — L'augmentation d'un seul des éléments d'un système en équilibre détermine une transformation dans un sens tel qu'une certaine quantité de cet élément disparaît, ce qui tend à diminuer sa concentration, et inversement.

Cette loi a été vérifiée par l'étude des phénomènes d'éthérification, de l'équilibre du système iode-hydrogène, par la décomposition des sels par l'eau, etc.

Cette influence de la condensation des corps sur le sens complet des réactions donnant lieu à des équilibres chimiques explique ainsi l'*action de masse* dont les applications sont si nombreuses en Chimie.

Une deuxième loi, également expérimentale, formulée par M. Le Chatelier, est celle de l'*équivalence* :

« *Deux éléments équivalents dans un système chimique, c'est-à-dire qui peuvent être substitués l'un à l'autre sans altérer l'état d'équilibre du système, seront encore équivalents dans un autre système chimique et se feront mutuellement équilibre, s'ils sont opposés l'un à l'autre, et réciproquement.* »

A la température de congélation, les tensions de vapeurs de l'eau liquide et de l'eau solide sont égales. Dans le système en équilibre eau $\rightleftarrows$ vapeur saturée, on peut remplacer l'élément *eau liquide* par l'élément *eau solide* ou *glace* sans altérer l'équilibre, c'est-à-dire sans qu'il se forme ou se condense de la vapeur. Or, à la température de congélation, l'eau liquide et l'eau solide se font mutuellement équilibre. L'existence de ce point triple : eau, glace, va-

peur à 0°, est d'ailleurs une conséquence des deux principes de la Thermodynamique.

Ce raisonnement est applicable à tout système dont l'un des éléments est gazeux. Pour obtenir un cycle isotherme réversible, il suffit d'opérer à la température d'équilibre des deux éléments non gazeux. A leur point de transformation, les corps dimorphes, les hydrates salins ont la même tension de vapeur, la même tension de dissociation.

*Lois numériques des équilibres chimiques.* — L'application des principes fondamentaux de la Thermodynamique aux équilibres chimiques permet d'établir des relations numériques entre les facteurs de l'équilibre, et de trouver la valeur de l'un d'eux quand on connaît celle des autres.

On a vu que le phénomène de la dissociation du carbonate de chaux était de tous points comparable au phénomène de la vaporisation des liquides en vase clos. L'étude du cycle qu'on applique à ce dernier phénomène conduit à une relation parfaitement connue, qui est applicable directement à la dissociation du carbonate de chaux et qui permet d'étendre les principes de la Thermodynamique aux phénomènes de dissociation simple, ainsi que l'ont fait en 1871 J. Moutier (1) et H. Peslin (2).

Cette relation est la *formule de Clapeyron* :

$$L\frac{dT}{T} + AP(V'-V)\frac{dP}{P} = 0.$$

Le mélange est supposé à la pression P et à la température T; V représente le volume qu'il occuperait dans ces conditions si la réaction se produisait complète dans un sens (premier état), V' le volume qu'il occuperait si elle se produisait en sens inverse (deuxième état); *d*P est la différentielle partielle de la pression par rapport à la température et L la chaleur latente de réaction pour passer du deuxième état au premier à pression constante. A est l'in-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 759; 1871.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIV, p. 208; 1871.

verse de l'équivalent mécanique de la chaleur. Les relations

$$PV = \mathfrak{N}RT \qquad \text{et} \qquad PV' = \mathfrak{N}'RT$$

permettent de transformer l'équation précédente en la suivante :

$$(1) \qquad L\frac{dT}{T^2} + AR(\mathfrak{N} - \mathfrak{N}')\frac{dP}{P} = 0.$$

Il existe de plus, à *pression et température constantes*, une certaine relation entre les proportions des différents corps en présence dans un mélange gazeux homogène en équilibre ; elle résulte des mesures expérimentales (études d'Isambert sur le sulfhydrate d'ammoniaque), et s'énonce ainsi :

*Étant donné un système en équilibre comprenant des corps* $CC' \ldots$ *et* $C_1 C'_1 \ldots$ (les premiers étant ceux qui se produiraient si la réaction était complète dans un sens, les seconds ceux qui se produiraient si elle était complète dans le sens inverse), *soient* $pp' \ldots p_1 p'_1$ *les pressions de chacun de ces corps supposé occuper à lui seul le volume total du mélange à la température considérée ; soient* $n, n', \ldots, n_1, n'_1, \ldots$, *les nombres de molécules de chacun de ces corps entrant en réaction, on a toujours à une même température :*

$$\frac{p^n p'^{n'} \ldots}{p_1^{n_1} p_1'^{n'_1} \ldots} = \text{const.}$$

Prenons la dérivée logarithmique :

$$n\frac{dp}{p} + n'\frac{dp'}{p'} + \ldots - n_1\frac{dp_1}{p_1} - n'_1\frac{dp'_1}{p'_1} - \ldots = 0.$$

Si l'on appelle *concentration* de chacun de ces corps le nombre de molécules des corps compris dans l'unité de volume, c'est-à-dire dans le volume normal ($22^{\text{lit}},32$) d'une molécule de mélange, on a, en la désignant par $c$ pour le corps C,

$$c = \frac{p}{P},$$

P étant la pression totale du mélange;

$$p = \mathrm{P}c,$$
$$\frac{dp}{p} = \frac{d\mathrm{P}}{\mathrm{P}} + \frac{dc}{c}.$$

L'équation précédente devient alors :

$$(n + n' \ldots - n_1 - n'_1 \ldots)\frac{d\mathrm{P}}{\mathrm{P}} + n\frac{dc}{c} + n'\frac{dc'}{c'} \cdots$$
$$- n_1\frac{dc_1}{c_1} - n'_1\frac{dc'_1}{c'_1} - \ldots = 0.$$

Posant

$$(n + n' \ldots - n_1 - n'_1 \ldots) = \mathrm{N},$$

(2) $$\mathrm{N}\frac{d\mathrm{P}}{\mathrm{P}} + \Sigma n\frac{dc}{c} = 0.$$

Remarquons que $\mathrm{N} = \mathfrak{N} - \mathfrak{N}'$ que nous avons introduit dans la formule (1); — que le $d\mathrm{P}$ de (2) correspond au cas où le volume est seul variable, c'est-à-dire peut s'écrire $\frac{d\mathrm{P}}{dv}\,dv$; — que le $d\mathrm{P}$ de (1) correspond au cas où la température est seule variable, c'est-à-dire peut s'écrire $\frac{d\mathrm{P}}{dt}\,dt$. Multiplions (2) par AR et ajoutons (1) et (2) :

$$\mathrm{L}\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}^2} + \mathrm{ARN}\left(\frac{d\mathrm{P}}{dv}\,dv + \frac{d\mathrm{P}}{dt}\,dt\right) + \mathrm{AR}\Sigma n\frac{dc}{c} = 0,$$
$$\mathrm{L}\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}^2} + \mathrm{ARN}\frac{d\mathrm{P}}{\mathrm{P}} + \mathrm{AR}\Sigma n\frac{dc}{c} = 0.$$

Divisons par AR $\left(\text{qui en prenant pour unité le mètre et le kilogramme est égal à } \frac{0{,}002232 \times 10330}{425 \times 273} = \frac{1}{500}\right)$, et intégrons, on a

(3) $$500\int \mathrm{L}\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}^2} + \mathrm{N}\,\mathrm{Log}_e\mathrm{P} + \mathrm{Log}_e\frac{c^n c'^{n'} \ldots}{c_1^{n_1} c_1'^{n'_1} \ldots} = \mathrm{const.}$$

Une seule mesure des éléments figurant dans cette formule permettra de déterminer la valeur de la constante.

Cette formule, proposée par M. Le Chatelier, est d'ailleurs équivalente à celles établies par Gibbs et Van't Hoff;

elle donne la loi générale approchée de l'équilibre des systèmes gazeux à toute température.

*Vérification expérimentale.* — Les recherches qui ont fait l'objet des deux premiers Chapitres de ce Travail ont donné un ensemble de résultats numériques qui m'ont permis de vérifier la formule (3).

L'équation de réaction est $CO^2 + C \rightleftarrows 2CO$.

Désignons par $n$, $n'$, $n_1$ les nombres de molécules correspondant à $CO^2$, C et CO; $c$, $c'$, $c_1$, les concentrations de $CO^2$, C et CO; on a :

$$n = 1, \qquad n' = 0, \qquad n_1 = 2, \qquad N = 1.$$

En supposant L toujours constant et égal à — 42 calories, et remarquant que $P = 1$, la formule (3) devient :

$$-\frac{21000}{T} + \text{Log}_e \frac{c}{c_1^2} = \text{const.}$$

Calculons cette constante aux différentes températures de 650°, 800° et 925° :

A 650°, $T = 923$; $c = 0,61$; $c_1 = 0,39$; d'où constante $= -21,4$;

A 800°, $T = 1073$; $c = 0,07$; $c_1 = 0,93$; d'où constante $= -22,2$;

A 925°, $T = 1198$; $c = 0,04$; $c_1 = 0,96$; d'où constante $= -20,6$.

La concordance des nombres est satisfaisante.

Nous pouvons nous en rendre compte et voir quel est le degré de précision des mesures.

*Températures.* — D'après le mode de chauffage employé, il se produit des variations inévitables de température qui d'une expérience à l'autre peuvent atteindre 25°. Je suppose une erreur de 25°, soit en plus soit en moins.

A 650°, la constante est égale à $-21,4$; le calcul montre qu'elle devient égale à $-20,7$ pour 675°, à $-22,0$ pour 625°, soit un écart maximum de 1,3.

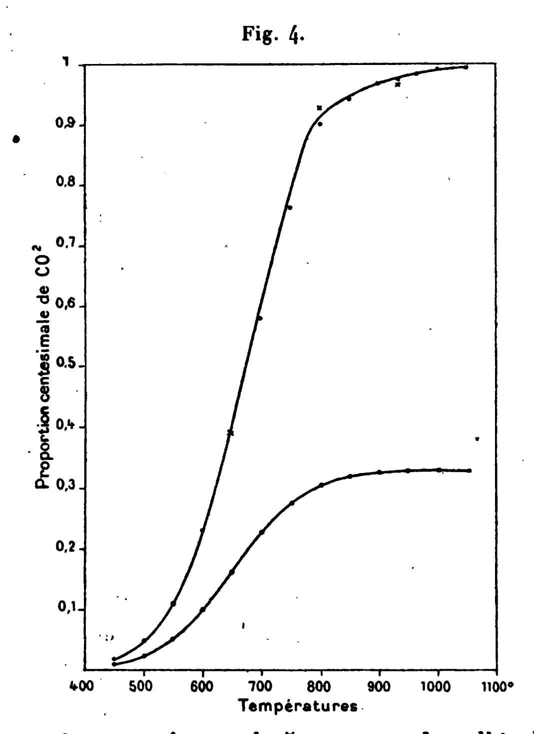
A 800°, la constante est égale à $-22,2$; nous trouvons

— 21,6 pour 825° et — 22,5 pour 775° ; l'écart maximum est 0,9.

Enfin à 925°, la constante étant — 20,6, le calcul donne — 20,2 pour 950° et — 21,0 pour 900°, ce qui correspond à un écart maximum de 0,8.

*Volumes gazeux.* — Il était également intéressant de rechercher quelle influence avait sur la valeur de la con-

Fig. 4.




stante un écart maximum de 5 pour 100 dans l'évaluation des volumes gazeux.

A 650°. $\left\{ \begin{array}{l} c = 0,60 \text{ et } c_1 = 0,40 \text{ donnent : const.} = -21,43 \\ c = 0,65 \text{ et } c_1 = 0,35 \text{ donnent : const.} = -21,09 \end{array} \right\} \Delta = 0,34$

A 800°. $\left\{ \begin{array}{l} c = 0,10 \text{ et } c_1 = 0,90 \text{ donnent : const.} = -21,66 \\ c = 0,05 \text{ et } c_1 = 0,95 \text{ donnent : const.} = -22,46 \end{array} \right\} \Delta = 0,8$

A 925°. $\left\{ \begin{array}{l} c = 0,06 \text{ et } c_1 = 0,94 \text{ donnent : const.} = -20,22 \\ c = 0,02 \text{ et } c_1 = 0,98 \text{ donnent : const.} = -21,19 \end{array} \right\} \Delta = 0,97$

La comparaison de ces différents nombres nous autorise donc à prendre comme valeur de la constante la moyenne des nombres trouvés expérimentalement.

Si nous supposons enfin que les erreurs sur la mesure des températures et sur la mesure des volumes gazeux sont dans le même sens, les résultats que nous avons donnés subsisteront, comme il est facile de le voir en associant différemment les valeurs des écarts déterminées par le calcul, d'autant plus que les erreurs supposées pour ces déterminations sont supérieures aux erreurs pouvant résulter de l'expérience.

La connaissance de la constante — 21,4 (moyenne des trois nombres) permet de déterminer à une température donnée les proportions d'acide carbonique et d'oxyde de carbone pouvant exister simultanément dans un mélange gazeux résultant de l'action de l'acide carbonique sur le charbon. Le Tableau suivant donne les résultats correspondant à des températures comprises entre 450° et 1050° (*voir* aussi *fig.* 4) :

| Températures. | $c$ ($CO^2$). | $c_1$ (CO). |
|---|---|---|
| 450° calculé | 0,98 | 0,02 |
| 500 » | 0,95 | 0,05 |
| 550 *trouvé* (¹) | 0,893 | 0,107 |
| 550 calculé | 0,89 | 0,11 |
| 600 » | 0,77 | 0,23 |
| 650 *trouvé* | 0,61 | 0,39 |

(¹) Je mentionnerai là quelques expériences faites à 550° afin de mieux déterminer la courbe dans sa partie inférieure.

1° $2\,CO = CO^2 + C$. — Les expériences ont été faites en présence d'oxyde de cobalt et ont donné les résultats suivants :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Au bout de 10 minutes.... | 70,5 | de $CO^2$ et | 29,5 | de CO |
| » » heures..... | 87,0 | » | 13,0 | » |
| » 7 » ..... | 89,5 | » | 10,5 | » |
| » 9 » | 88,3 | » | 11,7 | » |

La limite correspond au mélange contenant 88,9 de $CO^2$ et 11,1 de CO.

2° $CO^2 + C = 2\,CO$. — Les expériences ont été faites en présence de

| Températures. | $c$ ($CO^2$). | $c_1$ (CO). |
|---|---|---|
| 650° calculé | 0,61 | 0,39 |
| 700 » | 0,42 | 0,58 |
| 750 » | 0,24 | 0,76 |
| 800 *trouvé* | 0,07 | 0,93 |
| 800 calculé | 0,10 | 0,90 |
| 850 » | 0,06 | 0,94 |
| 900 » | 0,035 | 0,965 |
| 925 *trouvé* | 0,04 | 0,96 |
| 925 calculé | 0,03 | 0,97 |
| 950 » | 0,015 | 0,985 |
| 1000 » | 0,007 | 0,993 |
| 1050 » | 0,034 | 0,996 |

*Influence de la pression.* — Dans la vérification précédente de la formule donnant la loi générale approchée de l'équilibre des systèmes gazeux à toute température, la pression n'intervient pas par suite des conditions mêmes des expériences. Quoique nous n'ayons obtenu qu'une valeur approchée de la limite dans nos expériences relatives à l'influence de la pression, nous pouvons nous en servir pour calculer approximativement la constante d'après la formule de la page 48 qui, après transformation, devient

$$-\frac{21000}{T} + \operatorname{Log}_e \frac{c}{c_1^2} = \text{const.}$$

Les données expérimentales sont :

$$T = 273 + 800 = 1073; \qquad c = 0,013; \qquad c_1 = 0,311.$$

Ce qui conduit à

$$\text{constante} = -\ 21,54.$$

Cette valeur n'est pas éloignée de celle déjà trouvée, ce qui montre que nous sommes très près de l'état d'équi-

---

charbon de bois et ont donné les résultats suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Au bout de 1 heure | 94,3 de $CO^2$ et | 5,7 de CO |
| » 7 heures 1/2 | 93,6 » | 6,4 » |
| » 10 heures | 89,7 » | 10,3 » |

Les nombres trouvés expérimentalement dans les deux cas viennent confirmer les résultats théoriques.

libre; nous pourrons donc déterminer la composition des mélanges gazeux résultant de l'action de l'air sur le charbon à différentes températures.

La constante étant prise égale à — 21,4, comme dans les calculs antérieurs, voici les résultats auxquels on arrive pour des températures comprises entre 450° et 1050° (*voir* aussi *fig.* 4).

| Températures. | $c(CO^2)$. | $c_1(CO)$. | Températures. | $c(CO^2)$. | $c(CO)$. |
|---|---|---|---|---|---|
| 450°... | >0,194 | <0,014 | 800°.. | 0,025 | 0,308 |
| 500... | 0,186 | 0,024 | 850.. | 0,0074 | 0,321 |
| 550... | 0,169 | 0,052 | 900.. | 0,0032 | 0,328 |
| 600... | 0,14 | 0,099 | 950.. | 0,002 | 0,33 |
| 650... | 0,102 | 0,163 | 1000.. | 0,0009 | 0,3318 |
| 700... | 0,065 | 0,228 | 1050.. | 0,0004 | 0,3326 |
| 750... | 0,033 | 0,279 | | | |

## CHAPITRE IV.

### ÉTUDE DE LA RÉACTION RÉVERSIBLE $CO^2 + H^2 \rightleftarrows CO + H^2O$.

Le *gaz à l'air* résulte de la combustion incomplète d'un combustible solide; il contient théoriquement de l'oxyde de carbone et de l'azote qui accompagne l'oxygène employé à produire la combustion incomplète. Mais tous les combustibles carbonisés contiennent de l'hydrogène et de l'azote, l'air renferme toujours une certaine quantité de vapeur d'eau qui, au contact du carbone incandescent, donne de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone; enfin il est difficile d'éviter la formation de l'acide carbonique. Il résulte de toutes ces conditions pratiques qu'on obtient généralement un gaz différent un peu de la composition théorique.

De plus, la présence de la vapeur d'eau dans un gazogène a une influence considérable sur la composition du gaz; il y a production d'hydrogène et d'oxyde de carbone qui se mêlent au gaz en l'enrichissant, puisque la proportion d'azote ne change pas. Cependant cette décomposition de l'eau ne peut s'effectuer sans une absorption de chaleur

considérable, et abaisse la température du gazogène. Plus le gazogène est chaud, plus il y a intérêt à augmenter la quantité de vapeur d'eau. Le gaz mixte que l'on obtiendra ainsi, et que l'on désigne sous le nom de *gaz à l'air et à l'eau* ou *Dawson,* contient de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'azote.

Dans l'un et l'autre cas, il tend à s'établir un équilibre entre ces différents composés d'après la réaction

$$CO^2 + H^2 \rightleftarrows CO + H^2O.$$

Il était donc intéressant d'étudier cette réaction au point de vue quantitatif.

Un grand nombre de mesures ont déjà été faites par Dixon ([1]), dans lesquelles il opère sur des mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, l'oxygène étant en quantité insuffisante pour une combustion complète. Il emploie la méthode eudiométrique et détermine dans chaque expérience le rapport

$$\alpha = \frac{k'h}{kh'},$$

$h$, $h'$, $k$ et $k'$ étant les quantités de $H^2O$, $H^2$, $CO^2$ et $CO$ restant à la fin de l'opération. Il a trouvé que cette valeur $\alpha$ est constante et égale à 5, la température du laboratoire étant environ 14°,5. Si l'on fait varier la température de l'enceinte dans laquelle se trouve l'eudiomètre, par exemple de —10° à 120°, on trouve que la valeur de $\alpha$ varie de 7 à 3,7. Dixon attribue ces variations à la condensation de la vapeur d'eau sur les parois de l'eudiomètre. D'ailleurs il résume ainsi ses conclusions : « Si un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène fait explosion avec une quantité insuffisante d'oxygène pour qu'il y ait combustion

([1]) Conditions des réactions chimiques gazeuses : hydrogène, oxyde de carbone et oxygène (*Phil. Trans., R. S.*, p. 618; 1884).

complète, à une température telle qu'il n'y ait pas condensation de vapeur d'eau et à une pression plus grande que la pression critique ([1]), il y a réaction d'équilibre

$$CO + H^2O = CO^2 + H$$

indépendante de la quantité d'oxygène pris, aussi longtemps que la proportion d'oxygène est moindre que la moitié de la proportion d'hydrogène. Dans toutes ces conditions, la loi de masse est complètement vérifiée pour des systèmes gazeux contenant CO, $CO^2$, $H^2$ et $H^2O$ à haute température. »

Les expériences de Dixon présentent beaucoup de précision; mais il manque des données en ce qui concerne la température à laquelle se trouve porté le mélange gazeux renfermé dans l'eudiomètre.

### Partie expérimentale.

L'appareil employé comprend un pyromètre en porcelaine dont le volume est environ $60^{cc}$; il est terminé par un tube capillaire dans lequel on introduit un fil de platine ayant un diamètre presque égal. On diminue ainsi, autant qu'il est possible, l'espace nuisible. A l'aide d'un joint au mastic Golaz, ce tube capillaire est réuni à un robinet à trois voies, dont les branches sont également capillaires. Le robinet à trois voies communique d'autre part avec une pompe à mercure, la troisième branche restant ouverte à l'air libre.

Le mélange gazeux sur lequel on opère contient environ parties égales d'acide carbonique et d'hydrogène.

Le gaz carbonique est préparé par action de l'acide chlorhydrique sur le marbre et recueilli dans un réservoir en verre d'une capacité de $20^{lit}$ environ. L'hydrogène est

---

([1]) Dixon appelle *pression critique* la pression à partir de laquelle la *constante d'affinité* $\alpha$ prend sa valeur constante 5.

obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur le zinc et dirigé dans le réservoir après avoir traversé une colonne de cuivre au rouge, des tubes à ponce imprégnée d'acétate de plomb, de nitrate d'argent et de bichlorure de mercure. Afin de prévenir le mélange gazeux d'un contact prolongé avec l'eau du réservoir, ce qui amènerait une différence de composition de ce mélange par suite de la solubilité relativement grande du gaz carbonique dans l'eau, on introduit dans le réservoir une certaine quantité d'huile de vaseline qui, plus légère que l'eau, vient former une surface de séparation des parties liquide et gazeuse. J'ai constaté que, même au bout de plusieurs jours, la composition centésimale du mélange ainsi protégé ne subissait pas de modification sensible.

L'appareil étant en communication avec le réservoir et la pompe à mercure, on y fait le vide, puis, par aspiration, on y introduit le mélange gazeux qui traverse au préalable des tubes desséchants. On ferme l'appareil en plongeant dans le mercure la branche libre du robinet à trois voies. On laisse chauffer pendant des temps plus ou moins longs, et, au moyen de la pompe à mercure, on extrait les gaz que l'on analyse.

L'acide carbonique est absorbé par la potasse caustique, l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide et l'hydrogène est mesuré par la méthode eudiométrique. La composition du mélange gazeux initial est mesurée à chaque expérience.

*Résultats numériques.*

| Température. | Temps de chauffe. | Mélange initial. | | Mélange final. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CO^2$. | $H^2$. | $CO^2$. | CO. | $H^2$. | $H^2O$. |
| 850°... | 1 heure | 50 | 50 | 44,3 | 8,3 | 42,0 | 5,4 |
| » ... | 2 » | 49 | 51 | 39,8 | 13,2 | 39,2 | 7,8 |
| » ... | 3 » | 48 | 52 | 35,8 | 18,0 | 34,9 | 11,3 |
| » ... | 7 » | 49 | 51 | 35,7 | 18,9 | 34,5 | 10,9 |
| 1100°.. | 30 minutes | 51 | 49 | 30,1 | 30,1 | 20,9 | 18,9 |
| » .. | 1 heure | 51 | 49 | 30,4 | 29,2 | 22,9 | 17,5 |

VÉRIFICATION DE LA FORMULE.

M. Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIV, p. 170), dans une étude sur les équilibres chimiques développés entre les oxydes de carbone et l'hydrogène, a montré qu'on devait faire intervenir les phénomènes de dissociation de $CO^2$ et $H^2O$ à haute température, mis en évidence par les expériences de Deville (1000°-1100° pour $H^2O$, 1300° pour $CO^2$). La formule de réaction serait alors

$$(n-\alpha)CO^2+\alpha(CO+O)+nH^2=(n-\gamma)H^2O+\gamma(H^2+O)+nCO$$
$$(n-\alpha)CO^2+(n-\gamma)H^2+\alpha O=(n-\gamma)H^2O+(n-\alpha)CO+\gamma O.$$

Les quantités de $CO^2$ et $H^2O$ dissociées aux températures des expériences précédentes sont excessivement faibles; les tensions de l'oxygène provenant de la dissociation, soit de $CO^2$, soit de $H^2O$, sont par suite très petites, trop petites pour que les quantités correspondantes puissent être mesurées. Dans une première approximation, il nous sera permis de supposer égales les concentrations de l'oxygène dans les deux membres de l'équation, et la formule précédente se ramène à celle-ci :

$$CO^2+H^2=CO+H^2O.$$

Nous pourrons alors utiliser les données numériques obtenues précédemment à la vérification de la formule des équilibres des systèmes gazeux, établie d'après les principes de la Thermodynamique.

Désignons par $n$, $n'$, $n_1$, $n'_1$ les nombres de molécules correspondant à $CO^2$, $H^2$, CO, $H^2O$; $c$, $c'$, $c_1$, $c'_1$ les concentrations de $CO^2$, $H^2$, CO et $H^2O$; on a

$$n=n'=n_1=n'_1=1,$$
$$N=0.$$

La formule donnée précédemment (p. 48),

$$500\int L\frac{dT}{T^2}+N\,\mathrm{Log}_e P+\mathrm{Log}_e\frac{c^n c'^{n'}\ldots}{c_1^{n_1} c'^{n'_1}_1\ldots}=\text{const.},$$

devient

$$500\int L\frac{dT}{T^2} + \mathrm{Log}_e\frac{cc'}{c_1c'_1} = \text{const.}$$

La pression n'a donc pas d'influence.

Aux températures relativement peu élevées, la valeur de L varie lentement; considérons L comme constant et égal à — $10^{cal}$. Il vient alors

$$-\frac{5000}{T} + \mathrm{Log}_e\frac{cc'}{c_1c'} = \text{const.}$$

Calculons cette constante à l'aide des résultats numériques donnés plus haut.

$t = 850$; $c = 0,443$; $c' = 0,42$; $c_1 = 0,083$; $c'_1 = 0,054$.
Const. = — 0,73.
$t = 850°$; $c = 0,398$; $c' = 0,392$; $c_1 = 0,132$; $c'_1 = 0,078$.
Const. = — 1,75.
$t = 850°$; $c = 0,358$; $c' = 0,349$; $c_1 = 0,18$; $c'_1 = 0,113$.
Const. = — 2,64.
$t = 850$; $c = 0,357$; $c' = 0,345$; $c_1 = 0,189$; $c'_1 = 0,109$.
Const. = — 2,66.
$t = 1100°$; $c = 0,301$; $c' = 0,209$; $c_1 = 0,301$; $c'_1 = 0,189$.
Const. = — 3,53.
$t = 1100°$; $c = 0,304$; $c' = 0,229$; $c_1 = 0,292$; $c'_1 = 0,175$.
Const. = — 3,33.

Les différences existant entre les valeurs de la constante à 850° et 1100° proviennent des deux causes suivantes : 1° condensation de la vapeur d'eau dans la partie froide du réservoir en porcelaine; 2° passage possible de l'hydrogène à travers la porcelaine aux températures élevées, surtout à 1100°. Les résultats trouvés nous permettent cependant d'avoir une valeur approximative de la constante, et apportent une nouvelle vérification expérimentale à la loi d'opposition de la réaction à l'action : la réaction

$$CO^2 + H^2 = CO + H^2O,$$

qui est endothermique, augmente quand la température s'élève.

Si nous supposons les gaz précisément dans les proportions juste nécessaires pour réagir,

$$c = c', \qquad c_1 = c'_1,$$

et si nous prenons comme valeur de la constante — 3, la formule devient

$$-\frac{5000}{T} + \log_e \frac{c^2}{c_1^2} = -3$$

et nous permet de calculer le rapport $\frac{CO}{CO^2}$ à différentes températures.

Voici les résultats obtenus :

| $t$. | CO : CO². | $t$. | CO : CO². |
|---|---|---|---|
| 300°...... | 0,057 | 900°...... | 0,55 |
| 400...... | 0,10 | 1000...... | 0,66 |
| 500...... | 0,17 | 1100...... | 0,77 |
| 600...... | 0,25 | 1200...... | 0,91 |
| 700...... | 0,34 | 1500...... | 1,1 |
| 800...... | 0,44 | 2000...... | 1,5 |

La connaissance de cette constante est très utile dans l'étude d'un gaz de gazogène pour le calcul de la quantité de vapeur qu'il contient à une température donnée, connaissant la proportion des autres éléments.

Si, à la température de 730°, on prend, comme composition d'un gaz de gazogène : $CO^2 = 0{,}05$; $H^2 = 0{,}10$; $CO = 0{,}20$, la formule devient

$$\frac{5000}{1003} + \text{Log}_c \frac{cc'}{c_1 c'_1} = -3.$$

Après calcul, on trouve $c'_1 = 0{,}0032$. Il y aurait donc 0,3 à 0,4 pour 100 de vapeur d'eau.

## CHAPITRE V.

### APPLICATIONS PRATIQUES.

J'insisterai maintenant sur quelques considérations relatives aux applications pratiques de la réaction réversible $2\,CO \rightleftarrows CO^2 + C$, et étudierai la question au point de vue du chauffage dans les gazogènes, dans les hauts fourneaux, dans les cubilots et dans les fours à chaux, ainsi qu'au point de vue de l'action réductrice du charbon sur quelques composés métalliques.

Les résultats numériques mentionnés au cours de ce travail rendent compte d'un grand nombre de phénomènes observés journellement dans la pratique industrielle, en même temps qu'ils les précisent.

### § 1. — Gazogènes.

La combustion du carbone peut donner de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique, et l'on trouve dans les produits de cette combustion les deux gaz mélangés dans des proportions variables, proportions qui dépendent de causes multiples agissant séparément.

Le *gaz à l'air* provient de la combustion incomplète d'un combustible solide; il contient de l'oxyde de carbone et de l'azote provenant de l'air. Sa composition théorique est :

| | Volume. | Poids. |
|---|---|---|
| CO........... | 34,3 | 34,3 |
| Az........... | 65,7 | 65,7 |

Pratiquement cela n'est pas. Le gaz à l'air contient toujours une certaine proportion de gaz carbonique, qui abaisse le calorique latent et qui provient de la dissociation de l'oxyde de carbone. Cette dissociation, difficile à éviter, surtout aux basses températures, rend compte

aussi des dépôts de suie dans les conduites et les collecteurs des gazogènes.

Lorsque la gazéification se fait dans de mauvaises conditions, la proportion d'acide carbonique peut être assez élevée par suite d'une combustion complète d'une plus grande quantité de charbon. En même temps, la proportion d'azote augmente, puisqu'il faut plus d'oxygène, par suite plus d'air, pour faire de l'acide carbonique au lieu d'oxyde de carbone.

Quelques résultats numériques montrent, en effet, qu'un courant d'air passant sur du coke chauffé au rouge donnera lieu à la formation d'acide carbonique avec traces d'oxyde de carbone, si la vitesse d'écoulement de l'air est suffisamment grande.

Les expériences ont été faites à 800°; le coke, en morceaux de 5$^{mm}$ environ de diamètre, était contenu dans un tube en porcelaine analogue à celui qui m'a servi aux expériences décrites dans les Chapitres I et II; la colonne de carbone ainsi traversée a 27$^{cm}$ de longueur et 3$^{cm}$ de diamètre. L'appel d'air était fait au moyen d'un flacon de Mariotte.

| | Vitesses par minute de | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Pour 100. | 0$^{lit}$,100. | 0$^{lit}$,270. | 1$^{lit}$,300. | 1$^{lit}$,465. | 3$^{lit}$,200. |
| $CO^2$...... | 18,2 | 18,43 | 18,92 | 19,9 | 19,4 |
| CO....... | 5,2 | 3,8 | 1,88 | 1,83 | 0,93 |
| O........ | » | 0,47 | 0,94 | » | 0,93 |

Une expérience faite à 950°, avec une vitesse de 3$^{lit}$,200 par minute, m'a donné :

$CO^2$ pour 100 : 18,0 et CO pour 100 : 5,6.

L'écart trouvé entre les proportions d'oxyde de carbone à 950° et à 800°, pour une même vitesse, est dû à la réaction secondaire $CO^2 + C = 2\,CO$, qui à 950° est beaucoup plus active qu'à 800°.

La composition du gaz à l'air est influencée par la tem-

pérature qui règne dans la chambre où se produit la combustion incomplète, c'est-à-dire dans le gazogène, et par la porosité plus ou moins grande du combustible.

Le carbone est toujours en assez grand excès par rapport à l'air, c'est-à-dire que celui-ci traverse une couche de combustible assez épaisse; l'acide carbonique qui a pris naissance au moment où l'air est arrivé en contact avec le charbon diminue donc par suite de la réaction

$$CO^2 + C = 2CO,$$

et l'on doit tendre à ce que cette proportion de gaz carbonique soit la plus petite possible.

La proportion d'oxyde de carbone sera d'autant plus grande que la couche de combustible traversée sera plus élevée, parce que le charbon se trouvera en plus grand excès par rapport aux gaz.

*Influence de la température.* — La réduction de l'acide carbonique par le charbon, ou, si l'on veut, la combustion du carbone par l'acide carbonique avec formation d'oxyde de carbone commence à s'effectuer à une température moins élevée que celle où entre en jeu la dissociation.

Naumann et Pistor ([1]) ont reconnu que cette action se fait sentir dès 550°; d'après mes recherches, on voit qu'elle est déjà sensible à 500°, puisqu'il y a production de 5 pour 100 d'oxyde de carbone. Cette réduction de l'acide carbonique par le charbon croît très vite avec la température :

| | |
|---|---|
| 600°........... | 23 pour 100 de CO |
| 700........... | 58 » |
| 800........... | 93 » |
| 900........... | 96,5 » |
| 1000........... | 99,3 » |

Pratiquement, elle peut être considérée comme com-

([1]) *Berichte*, t. XVIII, p. 1647; 1885.

plète à 1000°. De plus, si l'on se reporte aux courbes de la page 33, on constate que la vitesse de réaction est plus grande à température élevée qu'à basse température. On arrive donc d'autant plus vite à une teneur maxima en oxyde de carbone que la température est plus élevée. C'est là un résultat intéressant.

Quelques ingénieurs même, séduits par cette *régénération du carbone* comme on l'avait été par l'*extraction de l'hydrogène de l'eau,* ont pensé qu'il pouvait être avantageux d'alimenter les gazogènes avec de l'acide carbonique non emprunté aux fumées, par exemple avec celui qui se dégage d'un four à chaux. On ne connaît pas de réalisation industrielle de ce principe. Mais, en revanche, on a construit des fours dans lesquels une partie des gaz résultant de la combustion, non employés au chauffage de récupérateurs, repasse dans le gazogène (*fours Biedermann et Harvey*). Ces produits de la combustion demeurent chargés d'une grande quantité de chaleur non utilisée, et dans le système Biedermann et Harvey, on emploie cette chaleur disponible à produire du gaz combustible, en brûlant une certaine quantité de charbon avec de l'acide carbonique et de l'eau à haute température. Les gaz de la combustion ($CO^2$, $H^2O$, O, Az) sont ainsi transformés en gaz combustibles :

$$CO^2 + C = 2CO \quad \text{et} \quad H^2O + C = H^2 + CO.$$

Remarquons que la réaction $CO^2 + C = 2CO$ n'est complète qu'autant que la température est environ de 1000°; or cette température n'est jamais atteinte dans les gazogènes. Aux températures inférieures à 1000°, la transformation d'acide carbonique en oxyde de carbone est *limitée,* et les nombres donnés plus haut sont les quantités maxima d'oxyde de carbone pouvant se produire à différentes températures.

Les expériences qui ont conduit à ces résultats numé-

riques ont été faites avec de l'acide carbonique pur; dans la pratique, l'acide carbonique est mélangé à tous les produits de la combustion, et contient, en particulier, de l'azote. Par suite de cette dilution, l'état d'équilibre sera encore plus long à s'établir (*voir* p. 34).

*Influence de l'état physique du combustible.* — L'état sous lequel est employé le combustible a une influence très grande.

L. Bell a étudié l'influence de la compacité du combustible soumis à l'action de l'acide carbonique. Il a fait passer ce gaz dans des conditions identiques sur le coke dur, le coke poreux et le charbon de bois :

| | $CO^2$ pour 100. | CO pour 100. |
|---|---|---|
| Coke dur............. | 94,56 | 5,41 |
| Coke poreux.......... | 69,81 | 30,19 |
| Charbon de bois...... | 35,20 | 64,80 |

La porosité plus ou moins grande exerce donc une action plus ou moins accélératrice sur la réduction de l'acide carbonique par le charbon. Les mêmes faits ressortent des expériences que j'ai faites à la température de 800°, avec différentes variétés de carbone.

| | |
|---|---|
| Charbon de bois. <br> Charbon de CO.. | La limite de la réaction (93 pour 100 de CO) est atteinte après $1^h$ de chauffage. |
| Coke............ | Après $9^h$ de chauffage, on n'a que 87,2 °/₀ CO |
| Charbon des cornues.......... | » $9^h 30^m$ » 70,3 » |

La compacité plus ou moins grande du combustible permet aux molécules gazeuses de pénétrer plus ou moins profondément dans les interstices ou les pores combustibles, et le gaz carbonique se trouve ainsi mis en contact avec une plus ou moins grande quantité de carbone : la proportion d'acide carbonique sera donc fonction de l'état physique du combustible.

La dimension des morceaux du combustible intervient

également. Avec le charbon de bois, on ne constate pas de différence appréciable; le coke et le charbon des cornues ne donnent pas, au contraire, de résultats identiques.

Les expériences ont été faites à 800°, d'une part avec des morceaux de la grosseur d'une noisette, d'autre part avec des morceaux de $2^{mm}$ à $5^{mm}$ de côté.

| | Pour 100 de CO. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Coke. | | Charbon des cornues. | |
| Temps. | Gros morceaux. | Petits morceaux. | Gros morceaux. | Petits morceaux. |
| $1^h 30^m$....... | 57,4 | 84,4 | » | » |
| $9^h$.......... | » | » | 70,3 | 87,3 |

Ainsi la réaction de décomposition de l'acide carbonique sera d'autant plus complète que le combustible sera dans un état plus divisé.

*Influence de la vitesse du courant gazeux.* — Lorsque le gaz carbonique traverse une couche épaisse de combustible, si son mouvement ascensionnel se ralentit, et si par conséquent le contact entre l'acide carbonique et le charbon se prolonge, la proportion d'oxyde de carbone augmentera. Les résultats expérimentaux donnés p. 61, à propos de la combustion du carbone dans l'air, montrent qu'avec une vitesse suffisamment grande on arrive à produire exclusivement de l'acide carbonique, sans traces appréciables d'oxyde de carbone. De même, si le courant d'acide carbonique traversant le charbon a une vitesse considérable, le phénomène de réduction diminuera, et le but cherché ne sera pas atteint.

*Conclusions.* — On voit que la réaction $CO^2 + C = 2CO$ est fonction de plusieurs facteurs importants, et que les meilleures conditions dans lesquelles on doit se placer pour arriver à des résultats pratiques sont les suivantes :

1° Température aussi élevée que possible;

2° Grande porosité du combustible;

3° Extrême division du combustible;

4° Courant gazeux avec vitesse minima.

Si nous considérons la question au point de vue de la récupération, l'acide carbonique a un double rôle : 1° diminution de l'air primaire et accroissement de l'air secondaire; 2° abaissement de la température du gaz par suite de la chaleur nécessaire à la décomposition, la réaction $CO^2 + C = 2\,CO$ absorbant $38^{cal},2$. Il ne peut donc par lui-même fournir de calorie et n'ajoute rien à la chaleur totale contenue dans le combustible; et s'il peut résulter de l'alimentation de gazogènes par les fumées des avantages sérieux et une amélioration de rendement, il ne faut pas perdre de vue que c'est uniquement par le mécanisme de la récupération que le gain se produit.

La quantité de chaleur nécessaire pour la réaction $CO^2 + C = 2CO$ est en effet fournie, pour la majeure partie, par la chaleur sensible des produits de la combustion, et c'est de là que provient l'économie réalisée. La chaleur reprise ainsi aux produits de la combustion serait perdue, et elle est rapportée dans le laboratoire grâce à la combustion du gaz auquel elle a donné naissance. L'oxygène libre qui se trouve toujours en plus ou en moins grande proportion dans les produits de la combustion, en traversant le charbon du gazogène, se change en oxyde de carbone et développe de la chaleur qui s'ajoute à la précédente. Si la quantité de chaleur ainsi récupérée par l'emploi des fumées ne suffisait pas à compenser ce qui est absorbé par la décomposition de l'acide carbonique, on devrait faire l'appoint en introduisant sous la grille une quantité d'air suffisante.

Des fours basés sur ce principe permettent le passage des fumées sous le gazogène en telle proportion que l'on veut; les premiers résultats ont été satisfaisants. L'avenir dira si, au bout de quelque temps, on ne rencontrera pas de difficultés pratiques non prévues, et surtout si l'économie

qui résulte de l'emploi de ce four sera suffisante pour en justifier l'établissement.

## § 2. — Hauts fourneaux.

Dans les hauts fourneaux, l'oxyde de carbone est l'agent réducteur principal des oxydes de fer.

Au moment de l'introduction de l'air soufflé, il se forme uniquement de l'oxyde de carbone, car l'acide carbonique qui pourrait se produire est ramené à l'état de carbone par suite de la haute température. A partir de la région où commence l'action réductrice sur les oxydes de fer non encore fondus, la teneur des gaz en oxyde de carbone doit aller constamment en diminuant, et celle en acide carbonique augmenter jusqu'au gueulard. Il n'en est pas ainsi, généralement, parce que les gaz agissent non seulement sur les minerais, mais sur le combustible. Une partie de l'acide carbonique est décomposée par le carbone et redonne de l'oxyde de carbone. Si la quantité de ce dernier gaz fourni aux tuyères est suffisante pour la réduction des oxydes métalliques, cette nouvelle formation constitue une dépense inutile du combustible, puisque le carbone consommé se trouve entraîné hors du fourneau sans avoir été utilisé.

Comme nous l'avons vu à propos des gazogènes, cette action du carbone sur l'acide carbonique est facilitée par la température élevée de la zone de réduction, un contact prolongé entre le carbone et l'acide carbonique, la nature du combustible présentant une plus ou moins grande surface.

On comprend ainsi que le refroidissement résultant de la décomposition du calcaire ou de celle du combustible non carbonisé puisse être plus favorable que nuisible à la bonne utilisation du carbone ; — que le peu d'épaisseur des parois de la cuve dans les fourneaux actuels est sans mauvaise influence sur la consommation du combustible ;

— qu'une hauteur exagérée du fourneau est sans avantage puisqu'elle favorise la décomposition de l'acide carbonique.

Une vitesse trop petite dans le courant gazeux ascendant donne un contact trop long des gaz et du carbone, tandis qu'une vitesse trop grande peut amener un contact suffisamment prolongé entre les minerais et l'oxyde de carbone, augmentant ainsi la quantité de charbon employé dans la zone de fusion pour parfaire la réduction. Plus un fourneau sera élevé, plus de vitesse on devra donner au gaz pour éviter un contact trop prolongé entre le charbon et l'acide carbonique; comme la résistance croît avec la vitesse, le vent devra avoir une pression plus forte.

Enfin, les combustibles menus, offrant une plus grande surface aux gaz chargés d'acide carbonique, exposent à une dépense exagérée.

D'ailleurs il est possible de tirer des conclusions importantes du rapport $\frac{CO^2}{CO}$ obtenu par l'analyse des gaz.

Aux tuyères, on a $\frac{CO^2}{CO} = 0$. Dans une allure normale, ce rapport augmente en allant vers le gueulard, puisque la réduction indirecte, c'est-à-dire par l'oxyde de carbone, donne de l'acide carbonique, que les carbonates se décomposent et qu'on a enfin $2\,CO = CO^2 + C$. Si l'on constate une diminution de $\frac{CO^2}{CO}$, on peut donc conclure avec certitude qu'il se fait une réduction directe du minerai par le charbon, d'où production de nouvelles quantités d'oxyde de carbone, — ou qu'il s'opère une combustion du carbone par l'acide carbonique ($CO^2 + C = 2\,CO$).

Le même rapport $\frac{CO^2}{CO}$ donne une idée approximative du degré d'utilisation du combustible dans un haut fourneau. En effet, pour obtenir la fusion des matières dans la zone convenable, il y faut développer une certaine quantité de chaleur; la formation de l'oxyde de carbone

dégage moins de chaleur que celle de l'acide carbonique : il faudra donc brûler une plus grande quantité de carbone pour avoir le nombre de calories nécessaires. Toute transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone par action du charbon abaisse la teneur du gaz en acide carbonique et détermine, sans effet utile, une consommation supplémentaire de combustible. Toute réduction directe de l'oxyde de fer par le charbon est une cause de dépense de combustible et de production d'oxyde de carbone. Les trois effets s'ajoutent pour diminuer $\frac{CO^2}{CO}$; ce rapport indique donc bien réellement le bon et le mauvais emploi du combustible.

En résumé, on voit que, étant donné le rôle important que joue la réaction $CO^2 + C = 2CO$ dans la marche d'un haut fourneau, il était intéressant de l'étudier en fonction de la température, de la pression, de la nature et de l'état physique du combustible; les nombres donnés au § 1 de ce Chapitre peuvent être aussi bien utilisés dans l'étude du chauffage d'un haut fourneau que dans celle du chauffage d'un gazogène.

*Gaz du gueulard.* — Comme dans le cas des gazogènes à retour de fumées, on pourrait utiliser les gaz du gueulard, qui possèdent un grand pouvoir calorifique et ont une valeur importante. Leur composition moyenne est la suivante (en volume) : Azote, 60 pour 100; CO, 24 pour 100; $CO^2$, 12 pour 100; H, 12 pour 100; carbures d'hydrogène, 2 pour 100.

Si, avant de brûler ces gaz tels qu'ils se trouvent, on transforme en oxyde de carbone l'acide carbonique qu'ils renferment au moyen d'une colonne de coke incandescent, on recueillera un mélange gazeux dans lequel la proportion d'azote sera inférieure à celle des gaz de gazogène ordinaire. Il aura, par conséquent, une puissance calorifique plus grande. En effet, dans un gazogène ordinaire,

l'oxygène introduit pour la transformation du charbon en gaz est accompagné d'une proportion constante d'azote, tandis que, dans le haut fourneau, une partie de l'oxygène des gaz provient des matières du lit de fusion et n'apporte pas d'azote.

Jusqu'à présent, on n'a pas essayé de tirer parti de cette condition particulière des gaz du gueulard.

Il a été indiqué précédemment que, en présence de l'oxyde de fer, l'oxyde de carbone se décomposait en donnant de l'acide carbonique et un dépôt de carbone. On trouve, en effet, dans les hauts fourneaux, aux points où l'oxyde de carbone a été en contact prolongé et sans agitation avec l'oxyde de fer, des dépôts de carbone qui ne contiennent que quelques centièmes de fer (un dépôt de ce genre, analysé par M. Ledebur, ne contenait que 2,99 de fer pour 100). Nous avons vu que ce phénomène de décomposition de l'oxyde de carbone était particulièrement important aux températures inférieures à 450°.

C'est de même que l'oxyde de carbone agit sur les matériaux de construction contenant du fer à l'état d'oxyde, soumis continuellement à l'action de ce gaz dans la région où règne une température comprise entre 300° et 400°. Dans les fissures et les joints, dans les pores mêmes des briques et des pierres, partout où se trouvent de petites quantités d'oxyde de fer que l'oxyde de carbone peut atteindre, il se forme un dépôt de charbon qui grossit de plus en plus, finit par rompre la pierre et amener la destruction des appareils.

## § 3. — Cubilots.

Dans les hauts fourneaux, un des rôles du combustible est de réduire le minerai; dans les cubilots, on n'a qu'à opérer une fusion. Dans un cas, on cherche à transformer

en oxyde de carbone tout le combustible devant les tuyères; dans l'autre, on en consommera d'autant moins qu'on le brûlera davantage à l'état d'acide carbonique.

On cherchera donc, dans ces appareils métallurgiques, à obtenir une combustion complète avec la quantité minima d'air. Cet air doit traverser une couche de combustible de plusieurs mètres; il y aura à craindre la réduction de l'acide carbonique par le charbon. Pour obtenir le maximum d'effet utile, les précautions suivantes seront nécessaires :

1° Avoir un combustible dense, en gros morceaux, pour présenter moins de surface de contact;

2° Donner beaucoup de vitesse au gaz pour diminuer le temps de contact de l'acide carbonique et du charbon. Une allure rapide est donc avantageuse, et on l'obtient en donnant beaucoup de vent. Nous avons vu plus haut (p. 61) qu'avec une vitesse suffisante, par passage d'air sur du charbon au rouge, on n'obtenait que de l'acide carbonique;

3° Employer le vent à faible pression et très divisé pour faciliter la formation de l'acide carbonique.

4° Ramener l'acide carbonique à basse température en chargeant une assez grande proportion de fonte pour que les produits de la combustion se refroidissent promptement; on évite ainsi la réaction $CO^2 + C = 2CO$.

L'emploi de l'air chaud par les cubilots sera nuisible, puisqu'il favorisera la production d'oxyde de carbone.

Comme on ne cherche à produire que de l'acide carbonique, on obtient un mélange gazeux qui exerce une action oxydante bien caractérisée sur le métal en fusion; les effets de cette oxydation se trouvent atténués par suite de la rapidité de l'opération : un gueuset de fonte est totalement fondu en moins d'une demi-heure; il traverse du coke incandescent qui le préserve partiellement de l'oxydation et se rassemble au fond du creuset sous une couche de laitier où il se trouve à l'abri de toute action ultérieure.

## § 4. — Fours à chaux.

La décomposition du carbonate de chaux par la chaleur exige une température élevée; elle est favorisée par certaines circonstances qu'il faut faire intervenir dans la cuisson des pierres à chaux, telles que le dégagement simultané de vapeur d'eau ou d'oxyde de carbone, ou bien un courant d'air actif.

Dans une atmosphère d'acide carbonique, la décomposition est presque nulle, et l'on sait que de la craie calcinée au rouge blanc, dans un tube fermé hermétiquement, ne se décompose pas, mais fond pour prendre, par le refroidissement, la texture du marbre (expérience de Halle).

D'autre part, le carbonate de chaux, chauffé en vase clos à une température où il se dissocie partiellement, se décompose de plus en plus si l'on retire du gaz carbonique, de moins en moins si l'on en introduit. Cette influence de la pression sur la dissociation a reçu des applications pratiques de temps immémorial dans la fabrication de la chaux; la température de décomposition complète du carbonate de chaux qui, sous la pression atmosphérique, n'aurait lieu que vers 840°, est notablement abaissée en pratique par la présence de l'*eau de carrière* qu'on laisse subsister dans la pierre à chaux. Cette eau, en se vaporisant pendant la cuisson de celle-ci, entraîne peu à peu l'acide carbonique qui se dégage dès le rouge sombre; elle diminue ainsi constamment la tension de ce gaz, en sorte que la décomposition complète se produit à une température bien inférieure à celle où cette tension atteindrait une atmosphère, si le gaz carbonique n'était pas dilué et entraîné par la vapeur d'eau.

A cette action de la vapeur d'eau s'ajoute l'action de l'oxyde de carbone provenant soit du combustible, soit de la réaction $CO^3Ca + 2C = CaO + 2CO$, de telle sorte que les produits gazeux résultant de la cuisson du carbo-

nate de chaux seront constitués par un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

J'ai fait à ce sujet quelques expériences relatives à l'action de la chaleur sur des mélanges de carbonate de chaux et de charbon. Le charbon employé est du charbon de bois que l'on a calciné au rouge dans un courant de chlore. Pour obtenir un mélange intime, les poudres étaient malaxées dans un petit broyeur à boulets.

Le mélange sec est introduit dans un matras en porcelaine que l'on remplit complètement. On chauffe à des températures déterminées à l'aide du couple thermo-électrique, et l'on recueille les gaz qui se dégagent.

*Température de* 650°.

1° 4^cc,7 $CO^2$ et 9^cc,4 CO; soit 33,33 pour 100 $CO^2$ et 66,67 pour 100 CO.

2° 5^cc,5 $CO^2$ et 10^cc,7 CO; soit 34 pour 100 $CO^2$ et 66 pour 100 CO.

3° 5^cc,75 $CO^2$ et 10^cc,6 CO; soit 35,2 pour 100 $CO^2$ et 64,8 pour 100 CO.

Moyenne : 34,2 pour 100 de $CO^2$ et 65,8 pour 100 de CO.

*Température de* 800°.

1° 3^cc,6 $CO^2$ et 12^cc,7 CO; soit 22,1 pour 100 $CO^2$ et 77,9 pour 100 CO.

2° 3^cc,2 $CO^2$ et 11^cc,6 CO; soit 21,8 pour 100 $CO^2$ et 78,2 pour 100 CO.

Moyenne : 22 pour 100 de $CO^2$ et 78 pour 100 de CO.

Ces nombres diffèrent notablement de ceux trouvés en étudiant la réaction $CO^2 + C \rightleftarrows 2\,CO$ à 650° (61 pour 100 de $CO^2$ et 39 de CO) et à 800° (7 pour 100 de $CO^2$ et 93 de CO). La tension de dissociation du carbonate de chaux étant très faible à 650°, l'acide carbonique est réduit au fur et à mesure de sa production, d'autant plus com-

plètement qu'il se forme en moins grande quantité. A 800°, où la tension de dissociation est beaucoup plus grande, une plus grande quantité de gaz carbonique échappe à la réduction, ce qui explique pourquoi la proportion trouvée expérimentalement est supérieure à celle résultant seulement de la réaction $CO^2 + C = 2CO$.

### § 5. — Action réductrice du charbon sur les composés métalliques.

L'action du carbone sur les différents composés métalliques est très variable, dépendant à la fois de la nature du métal et de la température à laquelle s'effectue la réaction. J'ai donné plus haut les résultats obtenus en chauffant un mélange de carbonate de chaux et de charbon; j'ai étendu cette étude aux sels suivants : carbonate de baryte, sulfate de baryte, oxydes de zinc, de nickel et de cuivre.

Dans tous ces essais, je fais un mélange intime du sel proposé et de charbon en excès, ce charbon ayant toujours été au préalable calciné au rouge dans un courant de chlore. La poudre ainsi obtenue est chauffée dans un matras de porcelaine, et l'on analyse les gaz qui se dégagent.

*Carbonate de baryte.* — La formule de réaction est $CO^3Ba + C = BaO + 2CO$.

Les expériences ont été faites à 800° et ont donné les résultats suivants :

Moyenne de 7 expériences : 95 pour 100 de CO et 5 pour 100 de $CO^2$.

La proportion d'oxyde de carbone est beaucoup plus grande qu'avec le carbonate de chaux : le carbonate de baryte a en effet une tension de dissociation extrêmement faible à 800°; d'autre part, la quantité de CO formé correspond à celle résultant des expériences mentionnées précédemment dans l'étude de la réaction $2CO \rightleftarrows CO^2 + C$.

*Sulfate de baryte.* — Le charbon agit comme réducteur sur les sulfates à des températures plus ou moins élevées. Les sulfates alcalins, alcalino-terreux et le sulfate de plomb sont ramenés à l'état de sulfure, en même temps qu'on a $CO^2$ ou $CO$ :

$$SO^4K^2 + 4C = SK^2 + 4CO \quad \text{et} \quad SO^4K^2 + 2C = K^2S + 2CO^2.$$

Il en est de même des sulfates de cuivre et de zinc à température élevée. Les sulfates de magnésie et de zinc donnent, à une température pas trop élevée, un résidu d'oxyde :

$$2(SO^4Mg) + C = CO^2 + MgO + 2SO^2.$$

Ceux d'argent, de mercure, de bismuth et de cuivre (ce dernier à une température modérée) donnent le métal :

$$SO^4Ag^2 + C = CO^2 + SO^2 + Ag^2.$$

Ces équations chimiques se bornent à exprimer la transformation finale d'un système et ses produits les plus intéressants ; elles traduisent d'une manière éloignée l'action véritable et la suite réelle des mécanismes en vertu desquels celle-ci s'accomplit ([1]). M. Berthelot l'a démontré en étudiant la décomposition des sulfates alcalins par le charbon. Il existe toujours, au premier moment de la réduction, des traces d'oxyde de carbone qui suffisent à propager la réaction : l'oxyde de carbone donne l'acide carbonique, puis on a $CO^2 + C = 2CO$, $2CO$ donnent $2CO^2$, puis $2CO^2 + 2C = 4CO$, et ainsi de suite suivant une progression indéfinie.

$$SO^4K^2 + 2C = K^2S + 2CO^2$$

est l'état final ; la transformation réelle est

$$SO^4K^2 + 4CO = K^2S + 4CO^2.$$

([1]) Berthelot, *Comptes rendus*, t. CX, p. 1106.

Le carbone ne paraît pas agir directement, ce qui est attribuable à son caractère exceptionnel de corps polymérisé. Pour agir, il doit perdre son état de condensation en repassant par l'état d'un composé normal renfermant un seul atome de carbone, soit l'oxyde de carbone.

Les expériences que j'ai faites à 800° ont donné les résultats suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Moyenne de 9 expériences... | 17,1 pour 100 de | $CO^2$ |
| | 82,9 » | CO |

La quantité d'oxyde de carbone formé est inférieure à celle correspondant à la limite d'équilibre de la réaction $CO^2 + C = 2CO$ ; cela s'explique facilement si l'on admet que la durée du contact des matières gazeuses et solides est insuffisante pour permettre à la réaction secondaire d'atteindre l'état d'équilibre.

*Oxyde de zinc.* — L'oxyde de zinc ne peut être réduit par le carbone ou l'oxyde de carbone qu'à une température assez élevée.

A la température de 800°, j'ai tout d'abord eu un dégagement de gaz peu abondant qui s'est arrêté complètement après quelque temps de chauffe. Entre 800° et 1100°, il ne s'est absolument rien dégagé dans l'espace de deux heures. Ce n'est que vers 1125°-1150° que j'ai obtenu un dégagement gazeux régulier qui m'a donné les résultats suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Moyenne de 3 expériences..... | 99 pour 100 de | CO |
| | 1 » | $CO^2$ |

La quantité d'oxyde de carbone correspond bien à celle donnée par la théorie dans l'étude de la réaction $CO^2 + C = 2CO$. De plus, ces résultats montrent que le carbone n'agit pas directement sur l'oxyde de zinc; il se transforme en oxyde de carbone ($ZnO + C = Zn + CO$), qui agit lui-même sur l'oxyde de zinc pour donner de l'acide carbonique : $ZnO + CO = Zn + CO^2$. Cet acide

carbonique, en présence de l'excès de charbon, donne de l'oxyde de carbone, et ainsi progressivement.

*Oxyde de nickel.* — L'oxyde de nickel est assez facilement réductible, comme le font ressortir les résultats suivants obtenus aux températures de 800° et 550° :

*Température de* 800°.

| | | |
|---|---|---|
| Moyenne de 4 expériences... | 98,9 pour 100 de $CO^2$ | |
| | 1,1 » | CO |

*Température de* 550°.

| | | |
|---|---|---|
| Moyenne de 6 expériences... | 98,3 pour 100 de $CO^2$ | |
| | 1,7 ». | CO |

Pratiquement, il ne se dégage donc que de l'acide carbonique. Il y a contradiction avec les résultats trouvés à 800° en étudiant la réaction $CO^2 + C = 2CO$ (93 pour 100 de CO et 7 pour 100 de $CO^2$); mais elle n'est qu'apparente. Par suite de la facile réduction de l'oxyde de nickel, l'oxyde de carbone qui tend à se former au sein de la masse rencontre continuellement de l'oxyde de nickel qui le ramène à l'état de gaz carbonique.

A 550°, cette action secondaire présente moins d'importance; nous avons montré, au cours de ce Travail, qu'à cette température l'équilibre dans la réaction $CO^2 + C \rightleftarrows 2CO$ était atteint lorsque le mélange gazeux contient 89 pour 100 de $CO^2$ et 11 pour 100 de CO.

*Oxyde de cuivre.* — L'oxyde de cuivre est très facilement réductible, même à des températures relativement basses.

Voici les résultats obtenus à 445° :

| | | |
|---|---|---|
| Moyenne de 6 expériences... | 99,0 pour 100 de $CO^2$ | |
| | 1,0 » | CO |

Nous avons vu qu'à la température de 445°, pratiquement, la réaction $2CO = CO^2 + C$ était complète, c'est-à-dire que l'oxyde de carbone se transformait en acide

carbonique. Le résultat obtenu avec le mélange d'oxyde de cuivre et de charbon est donc rationnel : l'oxyde de carbone qui se forme tout d'abord et qui est l'agent réducteur se transforme en acide carbonique qui, à 445°, n'a plus d'action sur le charbon.

En résumé, l'ensemble des résultats mentionnés précédemment, dans l'étude de l'action réductrice du charbon sur les composés métalliques, vient à l'appui des faits observés par M. Berthelot dans l'étude de la réduction des sulfates alcalins par l'hydrogène et le charbon : cette action réductrice ne serait pas due au charbon lui-même, à cause de son caractère exceptionnel de corps polymérisé, mais à un composé normal renfermant un seul atome de carbone, l'oxyde de carbone, par exemple. De plus, ces mêmes résultats s'accordent avec ceux provenant de l'étude de la réaction $2CO \rightleftarrows CO^2 + C$.

## CHAPITRE VI.

### CONCLUSIONS.

1° *Décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques.* — La réaction de décomposition de l'oxyde de carbone est fonction du temps et de la température. La quantité d'acide carbonique formé croît d'une façon régulière, mais la décomposition de l'oxyde de carbone est limitée.

A 650°, la limite est atteinte lorsque le mélange gazeux contient 61 pour 100 d'acide carbonique et 39 pour 100 d'oxyde de carbone ; à 800°, cette limite correspond à un mélange gazeux contenant 7 pour 100 d'acide carbonique et 93 pour 100 d'oxyde de carbone. A la température de 445°, j'ai trouvé que la décomposition de l'oxyde de carbone était complète ; si nous nous reportons au Tableau de la page 51, qui donne les proportions relatives d'acide carbonique et d'oxyde de carbone subsistant à différentes

températures, calculées d'après la formule de M. Le Chatelier, nous voyons que les quantités d'oxyde de carbone non décomposé sont extrêmement petites; les méthodes de mesures que j'ai employées ne m'ont pas permis de mettre en évidence, d'une façon précise, le fait qu'il devait y avoir encore dans le mélange gazeux analysé une très faible quantité d'oxyde de carbone non décomposé. Si, théoriquement, il y a une limite, pratiquement nous pouvons admettre que la totalité de l'oxyde de carbone est transformée en acide carbonique.

La vitesse de réaction est plus grande à 800° qu'à 650°; tandis qu'à 650° il faut chauffer pendant six heures pour atteindre la limite, il suffit de chauffer pendant deux heures à 800°. De plus, la vitesse de réaction est d'autant plus grande que la quantité d'oxyde métallique est plus importante, les surfaces de contact augmentant elles-mêmes comme les quantités d'oxyde mises en réaction.

2° *Décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon.* — La réaction de décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon est fonction du temps et de la température. La décomposition de l'acide carbonique croît d'une façon régulière, mais elle n'est pas totale.

A 650°, la limite est atteinte lorsque le mélange gazeux contient 61,5 pour 100 d'acide carbonique et 38,5 pour 100 d'oxyde de carbone; à 800°, cette limite correspond à un mélange gazeux contenant 7 pour 100 d'acide carbonique et 93 pour 100 d'oxyde de carbone; à 925°, à un mélange contenant 4 pour 100 d'acide carbonique et 96 pour 100 d'oxyde de carbone.

La vitesse de réaction est plus grande à 800° qu'à 650°; elle dépend aussi de la nature du charbon en présence duquel a lieu la réaction, ainsi que de la grosseur des morceaux de charbon.

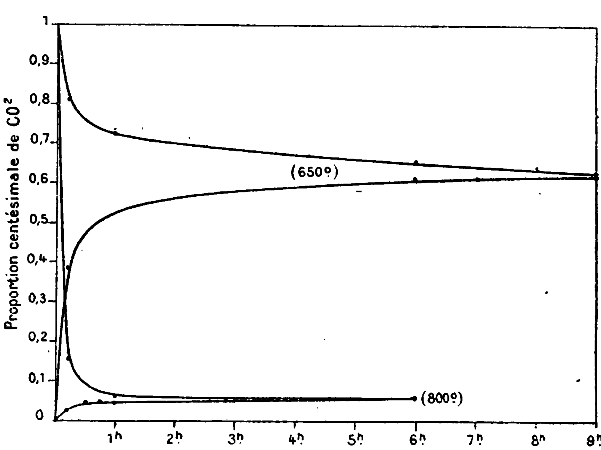
Que le charbon de bois ou le coke soient à l'état de gros ou de petits morceaux, il n'y a pas de différence sen-

sible dans la marche du phénomène. Avec le charbon de cornues, très compact par nature, il y a augmentation de la vitesse de réaction, si l'on opère en présence de petits morceaux.

Enfin la réaction présente son maximum d'intensité si la décomposition de l'acide carbonique a lieu en présence de charbon de bois ou de charbon provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone. On doit rechercher la cause de cette accélération du phénomène : d'une part dans la grande porosité du charbon de bois; d'autre part, dans l'extrême état de division du charbon de CO; les surfaces de contact sont considérablement augmentées.

3° Si nous rapprochons les résultats des §§ 1 et 2, nous

Fig. 5.




remarquons que les limites de décomposition auxquelles on arrive, soit en partant de l'oxyde de carbone, soit en partant de l'acide carbonique, sont les mêmes (voir *fig.* 5) :

61 pour 100 de $CO^2$ et 39 pour 100 de CO à 650°,
7 » de $CO^2$ et 93 » de CO à 800°.

Ces résultats numériques nous ont permis de vérifier la

formule donnant la loi générale de l'équilibre des systèmes gazeux, telle qu'elle a été établie par Gibbs, Van't Hoff et Le Chatelier.

La concordance des nombres trouvés pour la valeur de la constante est satisfaisante : cette constante est égale à — 21,4, moyenne des nombres — 21,4 (650°), — 22,2 (800°) et — 20,6 (925°).

De plus, dans les expériences faites à une pression inférieure à la pression atmosphérique, les résultats obtenus montrent que la valeur trouvée pour la constante est la même.

Nous avons donc une nouvelle confirmation expérimentale des lois des équilibres chimiques déduites des principes de la Thermodynamique.

De même, si nous étudions l'influence de la température et de la pression, nous voyons que ces deux facteurs de l'équilibre vérifient la loi de l'opposition de l'action et de la réaction, telle qu'elle a été établie par M. Le Chatelier (*voir* p. 42). La réaction $2CO \rightleftarrows CO^2 + C$, exothermique, est favorisée par un abaissement de température, et l'oxyde de carbone sera plus stable à haute qu'à basse température; cette même réaction, se produisant avec une diminution de pression, décroît par une diminution de pression.

4° Au *point de vue pratique*, les résultats ne sont pas moins intéressants. La connaissance de la constante (—21,4) permet de déterminer à une température donnée les proportions d'acide carbonique et d'oxyde de carbone pouvant exister simultanément dans un mélange gazeux résultant de l'acide carbonique sur le charbon, ou bien provenant de l'action de l'air sur le charbon. J'ai pu ainsi déterminer ces quantités relatives d'acide carbonique et d'oxyde de carbone à des températures comprises entre 450° et 1050° (*voir* les Tableaux des p. 51 et 53).

Ces Tableaux nous montrent que *pratiquement*, aux

températures inférieures à 450°, il ne se forme pas d'oxyde de carbone, tandis qu'aux températures supérieures à 950°, la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone est complète : résultats intéressants au point de vue du chauffage dans les gazogènes, les hauts fourneaux, les cubilots, les fours à chaux.

5° L'étude de la réaction réversible

$$CO^2 + H^2 \rightleftarrows CO + H^2O$$

m'a permis de déterminer la valeur approchée de la constante d'équilibre qui est égale à — 3. La connaissance de cette constante est intéressante au point de vue pratique; elle permet, par exemple, de déterminer la quantité de vapeur d'eau existant dans un gaz de gazogène de composition connue.

6° J'ai déterminé la composition des mélanges gazeux résultant de l'action du charbon employé en excès sur différents composés métalliques, montrant que les résultats trouvés s'accordent avec ceux résultant de l'étude de la réaction $2CO \rightleftarrows CO^2 + C$.

7° Il reste enfin à expliquer le rôle des oxydes de fer, de nickel ou de cobalt dans la décomposition de l'oxyde de carbone; cette action doit être assimilée à une *action de présence.*

Le caractère général des actions de présence consiste en ce que certains corps provoquent ou accélèrent une réaction sans éprouver eux-mêmes de changement apparent; tout au moins les corps en question se retrouvent à la fin de la réaction dans le même état et en même quantité qu'au commencement, de sorte qu'ils peuvent produire la transformation en quantités illimitées. Autrement dit, les actions de présence détruisent les résistances passives de la même façon que l'huile, dont les mouvements vibratoires annulent l'effet du frottement dans les organes mécaniques; elles changent la vitesse de réaction, mais ne modifient

pas la position d'équilibre : ce ne sont pas des facteurs de l'équilibre.

Les corps poreux facilitent les réactions ; cette influence a été signalée depuis longtemps déjà ([1]). M. Lemoine ([2]) a trouvé 0,186 pour la proportion d'acide iodhydrique décomposée à 350° en l'absence de mousse de platine, tandis que M. Hautefeuille avait trouvé 0,19 en présence de la mousse de platine ([3]). Dans la formation de l'hydrogène sélénié, M. Ditte ([4]) a obtenu sensiblement les mêmes résultats en la présence ou l'absence de la pierre ponce ; aux températures élevées (440°), il a trouvé dans des expériences parallèles avec et sans pierre ponce, dans le premier cas 45,2 d'hydrogène sélénié, et dans le second cas 46,82.

Les corps agissant ne sont que des causes déterminantes, et, dès que la réaction est commencée, elle produit par elle-même un travail plus ou moins considérable, utilisé pour produire la réaction. La mousse de platine, par exemple, ne ferait qu'effectuer un certain travail initial, dont la valeur est peu considérable, mais qui suffit pour produire les arrangements nécessaires pour commencer la réaction ([5]).

Dans le cas de l'acide iodhydrique, quelle est la différence entre l'action de la chaleur et celle des corps poreux ? C'est qu'avec les corps poreux on arrive presque immédiatement à la limite qui caractérise l'équilibre ; sous l'influence de la chaleur, on ne l'obtient que plus ou moins lentement. Ainsi à 350°, sous la pression de deux atmosphères, la limite 0,186 n'est atteinte qu'au bout de 250 à 300 heures.

---

([1]) CORENWINDER, *Ann. Chim. et Phys.*, 3e série, t. XXIV ; 1851.
([2]) *Ann. Chim. et Phys.*, 5e série, t. XII ; 1877.
([3]) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 608 ; 1867.
([4]) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 980 ; 1872.
([5]) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 27, 67, 78. — *Ann. Chim. et Phys.*, t. XVIII, p. 85 ; 1869.

Cette différence est de même ordre que celle que l'on obtient en variant la pression des systèmes gazeux. Dans les gaz très raréfiés, l'équilibre est très lent à s'établir; il se produit plus vite dans les gaz très condensés, et d'autant plus rapidement que la pression est plus forte, c'est-à-dire que le rapprochement des molécules est plus grand. On est donc ainsi amené à identifier l'effet des corps poreux et celui d'une augmentation de pression dans le système gazeux.

D'autre part, on sait que les corps poreux ont la propriété d'absorber les gaz, ce phénomène variant suivant les conditions de température et de pression, et étant accompagné d'un dégagement de chaleur assez considérable (¹).

Les oxydes de fer, de nickel et de cobalt dont est imprégnée la ponce joueraient un rôle analogue à celui des corps poreux, et faciliteraient la réaction de décomposition de l'oxyde de carbone, sans avoir d'effet propre sur la limite de cette réaction. Ce phénomène serait de même nature que celui observé par MM. Moissan et Moureu en étudiant l'action de l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogène (²), par MM. Sabatier et Senderens dans l'hydrogénation des carbures incomplets en présence des métaux réduits (³). D'après ces savants, cette réaction se produit à la température ordinaire avec grand dégagement de chaleur: une certaine partie de l'acétylène se transforme, conformément aux réactions pyrogénées de M. Berthelot, en benzine et ses polymères, tandis que la majeure partie du gaz se dédouble en ses éléments (carbone et hydrogène). Le fer, le nickel et le cobalt réduits sont

(¹) JOULIN, *Ann. Chim. et Phys.*, t. XXV, p. 398; 1881. — SMITH, *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 135; 1869. — FAVRE, *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 731; t. LXVIII, p. 1306 et 1520; t. LXXVII, p. 649; t. LXXVIII, p. 1257.

(²) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1340.

(³) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 616 et 1358; t. CXXVIII, p. 1173; t. CXXX, p. 250, 1559, 1628 et 1761.

extrêmement poreux; ils absorbent énergiquement le gaz acétylène; cette absorption dégage une certaine quantité de chaleur qui amène la polymérisation, et finalement la décomposition de l'acétylène.

Cette même action des corps poreux, de provoquer une accélération de la vitesse de réaction, se retrouve dans l'étude de la décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon (*voir* page 32): on arrive à l'état d'équilibre beaucoup plus vite avec le charbon de bois et le charbon de CO qu'avec le charbon des cornues; or ce dernier est très compact et très dense comparativement au charbon de bois.

# RECHERCHES SUR LE CHAMP ÉLECTRIQUE PRODUIT PAR DES VARIATIONS MAGNÉTIQUES;

PAR M. VICTOR CRÉMIEU.

## INTRODUCTION.

La découverte d'Œrsted et les travaux d'Ampère ont établi une relation directe entre le courant électrique et les phénomènes magnétiques.

Depuis cette époque, sous l'empire de Faraday, Maxwell et de leurs continuateurs, on a de plus en plus cherché à établir une unité d'origine et des relations simples entre tous les phénomènes électriques.

En 1876, M. Rowland avait fait, au Laboratoire d'Helmholtz, une expérience qui établissait une relation directe entre l'électricité statique et le magnétisme.

Dans cette expérience, la rotation rapide d'un disque électrisé produisait sur une aiguille aimantée l'effet d'un courant de conduction.

Ce résultat, interprété avec les idées de l'époque, servit

à décider entre les différentes interprétations proposées alors par Weber, Riemann, Clausius pour les phénomènes d'induction.

Faraday, guidé par des considérations absolument différentes, arriva aussi à cette conclusion que le mouvement d'un corps électrisé doit produire l'effet magnétique d'un courant. « Si deux balles A et B, dit-il (¹), sont électrisées dans des états opposés et soumises à leur influence mutuelle, il se produira au moment ou elles se meuvent l'une vers l'autre, un courant ou ces effets que l'on désigne d'habitude sous le nom de *courant*. Si A vient vers B ou B vers A dans le sens opposé, un courant en résultera, qui aura dans les deux cas la même direction.

» D'ailleurs une charge existe seulement par induction et un corps électrisé est nécessairement en relation avec un autre corps électrisé en sens inverse. Donc, si une balle est électrisée positivement au milieu d'une salle, puis déplacée dans une direction quelconque, il se produira les mêmes effets que si un courant avait circulé dans la même direction. »

Maxwell (²) a adopté l'idée de Faraday : « Quelle que soit notre opinion sur la nature de l'électricité, il nous faut admettre que la convection électrique constitue un courant d'électricité. Toutefois on ne trouve pas, dans les relations fondamentales de sa théorie, de terme qui corresponde à cet effet de la convection.

Dans une autre partie de son Ouvrage (³), des considérations tout à fait étrangères au reste de ses théories l'ont amené à admettre qu' « une surface électrisée au plus haut degré, et se mouvant à la vitesse de $100^m$ par seconde, agirait sur un aimant avec une force égale à $\frac{1}{4000}$ environ

(¹) *Exp. Research*, Vol. I, art 1642 à 1644.
(²) *Électricité et Magnétisme*, t. I, art. 231
(³) *Loc. cit.*, t. II, art. 770.

de la force horizontale terrestre. La surface pourrait être celle d'un disque non conducteur tournant dans le plan du méridien magnétique, l'aimant pouvant être placé près de la partie montante ou de la partie descendante du disque, et serait protégé de l'action électrostatique par un écran métallique ».

Mais, comme l'autre, cette idée-là n'est pas du tout essentielle à la théorie de Maxwell.

En 1884, M. Lecher [1] refit l'expérience de M. Rowland et trouva un résultat négatif.

Mais en 1889, M. Himsted répéta d'une part ces expériences ; MM. Rowland et Hutchinson les refirent de leur côté. Tous trouvèrent des résultats confirmant ceux des premiers essais. L'effet magnétique de la convection électrique parut donc bien établi.

Aussi, en 1892, Hertz introduisit-il dans les équations du courant total un terme correspondant à l'effet Rowland [2].

Quelques années avant, ce même savant avait [3] établi entre la force électrique et la force magnétique une réciprocité complète qu'on a considérée comme correspondant à l'*unité de la force électrique*. M. Blondlot [4], interprétant cette réciprocité et s'appuyant sur le résultat de M. Rowland, montra que « si deux pôles, l'un magnétique, l'autre électrique, subissent le même déplacement, ils donnent naissance au même champ ».

M. Lippmann [5] indiqua à la même époque, comme une sorte d'inverse de l'effet Rowland, l'existence d'une

(1) *Repertorium der Physik*, t. XX, p. 151 ; 1884.

(2) *Hertz Grundleichungen für bewegte Körper*, Leipzig, Barth, 1892.

(3) *Voir* POINCARÉ, *Électricité et Optique*, 1re édition, Vol. III, p. 116 et suiv.

(4) *Journal de Physique*, 2e série, t. IX, p. 177.

(5) *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 151.

force pondéromotrice d'induction qui devait agir sur un corps chargé électrostatiquement, soumis à des variations magnétiques.

La même année, M. Lodge ([1]) entreprit des expériences pour vérifier l'existence de cet effet. Il avait été conduit à le prévoir par différentes considérations. « J'ai longtemps désiré trouver quelque relation entre l'électricité statique et le magnétisme.

» L'importance de ces expériences venait de ce qu'elles me paraissaient être un criterium entre les théories de Maxwell et quelques-unes des théories allemandes actuelles, puis qu'elles me semblaient avoir trait à quelque chose de moins qu'un circuit ouvert, c'est-à-dire à pas de circuit du tout.

» Cela m'apparaissait aussi comme une sorte d'inverse de l'expérience que le professeur Rowland a récemment et si heureusement effectuée : l'expérience classique de dévier une aiguille aimantée par la rotation d'un disque chargé. »

Les résultats des expériences de M. Lodge sont assez douteux et l'on ne saurait en tirer aucune conclusion.

Pour que cet exposé soit complet, il aurait fallu citer toute une série d'expériences faites par Helmholtz en 1870 et 1876. Mais toutes ces expériences, incomplètement connues par des rapports de quelques lignes dépourvus de figures, d'ailleurs entreprises sous l'empire d'idées assez différentes des idées actuelles, avaient donné des résultats négatifs relativement aux effets magnétiques des flux d'électricité qui peuvent traverser les diélectriques sans que la conduction intervienne.

---

([1]) *Phil. Mag.*, t. XXVII, p. 469; 1889.

## PREMIÈRE PARTIE.

### CHAMP ÉLECTRIQUE PRODUIT PAR DES VARIATIONS MAGNÉTIQUES.

Si le flux magnétique qui traverse un circuit conducteur vient à varier, ce circuit sera parcouru par des courants induits.

Dans les théories actuelles, on admet qu'un diélectrique soumis de même à des variations magnétiques sera le siège de courants de déplacement. La composante, dans une direction quelconque de la force électrique produite, sera égale à la force électromotrice induite dans un élément de fil conducteur placé dans la même direction.

Considérons un solénoïde d'axe O et une spire de fil circulaire concentrique de rayon $r$. Une variation de flux $\frac{d\Phi}{dt}$ du solénoïde donnera dans cette spire une force électromotrice totale telle que

$$e = -\frac{d\Phi}{dt}.$$

La force électromotrice tout le long du fil sera donc

$$\frac{e}{2\pi r} = -\frac{d\Phi}{dt} \times \frac{1}{2\pi r}.$$

Dans le diélectrique, on devra donc avoir une force égale. Si elle agit sur un point matériel portant une charge électrique $m$, celui-ci tendra à se déplacer dans le sens de la force si la charge est positive, en sens inverse si elle est négative. La force pondéromotrice $f$ sera

$$f = \frac{m}{2\pi r}\frac{d\Phi}{dt}.$$

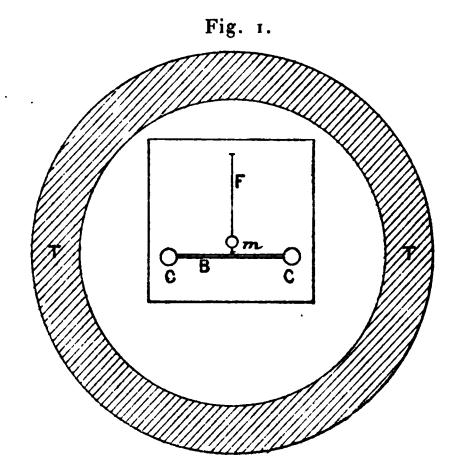
*Expériences de M. Lodge.* — Les seules expériences faites en vue de vérifier l'existence de cette force sont celles de M. Lodge [1].

---

[1] *Electrostatic field produced by magnetic induction* (*Phil. Mag.*, t. XXVII, p. 469; 1889).

Un tore de fil de fer TT a été enroulé de fil conducteur

Fig. 1.




isolé de façon à constituer un solénoïde électromagnétique fermé (*fig.* 1).

Au centre de ce tore, on a suspendu, à l'intérieur d'un vase de verre, une aiguille très légère formée d'un bras B en gomme laque, portant à ses extrémités deux petits disques conducteurs CC. Le système porte un miroir *m*. Ces petits conducteurs sont chargés d'électricité de signes contraires à l'aide d'un plan d'épreuve.

Si l'on vient à envoyer ou à supprimer le courant dans le tore, les flux magnétiques qui passent au voisinage des conducteurs chargés tendront à les déplacer. On voit d'ailleurs que, les charges étant de signes contraires et les variations magnétiques voisines aussi, les deux effets s'ajouteront.

Mais on ne trouve dans le Mémoire aucune donnée numérique ni aucun calcul permettant de se rendre compte de la grandeur des effets attendus.

M. O. Lodge a rencontré les difficultés suivantes :

Instabilité électrostatique du corps mobile sous l'influence des différentes spires du fil du tore, portées à des potentiels décroissants; perturbations dues aux courants

de Foucault dans les conducteurs et au magnétisme ou diamagnétisme de ces conducteurs.

La dissymétrie relative de l'appareil ne semble pas avoir permis une élimination bien parfaite de toutes ces causes d'erreur.

En tout cas, M. Lodge croit avoir observé un effet très petit, qui lui semble être l'effet cherché. Voici comment il termine son Mémoire : « Cependant, en fermant le circuit avec le commutateur, le reste de l'effet électrostatique (un effet d'attraction provenant d'une dissymétrie) se trouvait certainement très réduit et l'effet désiré pourrait être vu. On le vit, en effet; le fil du spot lumineux oscillait de $2^{mm}$ ou $3^{mm}$ quand on faisait fonctionner le commutateur synchroniquement avec les oscillations de l'aiguille.

» Cet effet aidait le reste de l'effet électrostatique quand la charge de l'aiguille avait un certain signe et il le neutralisait quand le signe était inverse.

» C'est de ce reste de quelque perturbation que dépend la preuve de la correction de ces expériences. »

On ne trouve dans ce Mémoire non seulement aucun chiffre relatif à la charge, à l'intensité du courant ou de l'induction, au couple de torsion antagoniste des mouvements de l'aiguille, mais encore on ne semble pas s'être préoccupé de vérifier si les disques restaient bien chargés. Ils l'étaient, au début, avec un plan d'épreuve, et l'air de leur enveloppe était desséché avec soin, mais on sait que cela ne suffit pas et que la charge se perd rapidement.

M. Lodge se proposait, du reste, de reprendre ces essais qui ne lui paraissaient pas très probants, mais il semble qu'il ne l'ait pas encore fait.

Grandeur de la force a mesurer. — On peut produire des variations magnétiques assez considérables à l'aide de solénoïdes électromagnétiques.

Un solénoïde à âme de fer doux, ayant par exemple une section de $10^{cq}$ et dans lequel l'induction magnétique atteindrait la valeur de 19000, donnerait, au moment de la rupture, une force électromotrice

$$e = -\frac{d\Phi}{dt} = -190000 \text{ C. G. S.}$$

A une distance de $5^{cm}$ de l'âme du solénoïde, ceci correspondrait au même instant à une force électrique de 6333, soit

$$6333 \times 10^{-8} \text{ volt centimètre.}$$

Le corps chargé sur lequel on devra faire agir cette force devra être attaché à une balance de torsion; on voit de suite que ce corps ne pourra pas avoir de bien grandes dimensions. Si l'on suppose que ce corps soit, par exemple, une sphère de rayon $r$, chargée à 900 volts et placée à $5^{cm}$ de l'axe du solénoïde, elle serait soumise à une force égale à

$$6333 \times 10^{-8} \times 900 \times 10^{-8} = 56997 \times 10^{-14}$$

ou environ $6 \times 10^{-9}$ dyne.

On voit donc qu'il faudra suspendre à la balance de torsion des corps de grande capacité si l'on veut arriver à produire une action mesurable.

En prenant pour types les galvanomètres Thomson les plus sensibles, on voit en effet que *le couple moteur minimum est de l'ordre de* $10^{-6}$ ergs, et dans ces appareils le système suspendu pèse à peine $1^{gr}$ ou $2^{gr}$.

Cet exemple suffit à montrer qu'il faut employer tous les moyens de multiplication possibles.

*Difficultés expérimentales.* — Il fallait donc construire une balance de torsion suspendue par un fil de très faible torsion, supportant un anneau renfermé dans une enveloppe formant armature externe et en même temps écran protecteur contre les mouvements de l'air. Le centre

de l'anneau serait traversé par le noyau de fer d'un circuit électromagnétique puissant.

Mais deux difficultés se présentent :

1° Tous les corps sont plus ou moins magnétiques ou diamagnétiques. Par conséquent il faut réaliser un système qui ne soit pas directement influencé par des variations magnétiques aussi considérables que celles nécessaires à l'expérience.

Il faudrait un système qui fût parfaitement symétrique par rapport au flux qui le traversera et, en même temps, parfaitement homogène au point de vue magnétique.

2° On sait qu'un corps électrisé libre ne peut être en équilibre stable dans un champ électrique. Pour obtenir un système matériel chargé, mobile dans un champ électrique sous l'action de forces très faibles, il faudra donc réaliser une sorte de condensateur dont les armatures seront rigoureusement concentriques et de révolution autour de l'axe de la balance de torsion. Il faudra de plus que le système, très mobile autour de cet axe, soit parfaitement rigide dans toutes les autres directions et, en particulier, dans celles suivant lesquelles la force électrostatique tendrait à le déplacer.

On voit tout de suite, d'après ces conditions, qu'on devait réaliser un appareil tel que l'axe d'oscillation du système suspendu coïncidât rigoureusement avec l'axe du flux magnétique.

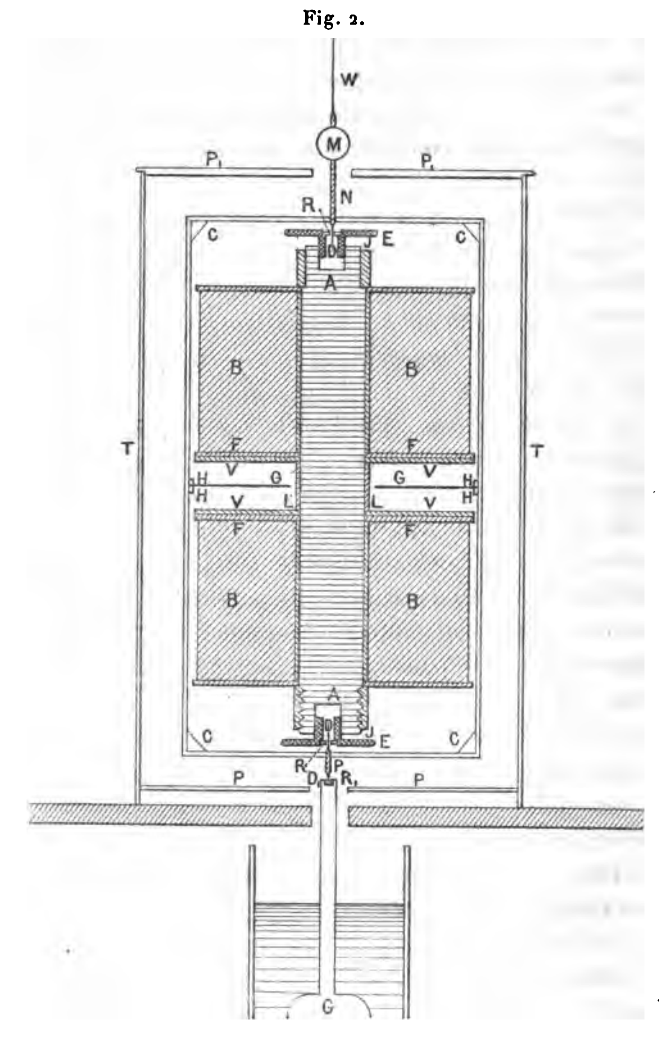
*Description des appareils.* — J'ai construit trois appareils successifs et essayé, pour chacun, plus de dix systèmes oscillants différents.

Je ne décrirai que le dernier de ces appareils, qui est le seul avec lequel j'aie pu opérer avec une certitude suffisante.

*L'électro-aimant.* — Un noyau de fer cylindrique AA (*fig.* 2) faisant partie d'un circuit magnétique fermé

dont on peut voir l'ensemble sur la *fig.* 3, a été très soigneusement tourné, de façon que son axe soit rigoureuse-

Fig. 2.




ment perpendiculaire aux bases JJ. Deux bobines BB, BB à armature de laiton s'engagent à frottement doux sur le

noyau AA. Les armatures de ces bobines ont été tournées très soigneusement de façon que les faces FFFF soient rigoureusement perpendiculaires à l'axe de AA et par suite parallèles entre elles. En interposant entre les deux bobines un tube LL de hauteur variable, on peut ménager entre elles un espace annulaire variable. Les faces FF sont garnies de lames de verre à faces parallèles, de $2^{mm}$ d'épaisseur.

La surface latérale des bobines BB est garnie d'une lame métallique qui masque les spires du fil.

Dans les expériences, toutes ces pièces métalliques étaient constamment reliées au sol.

Le noyau AA, long de $25^{cm}$, a un diamètre de $35^{mm}$; sa section est de $9^{cq},6$. Il est en fer de Suède très doux et aussi pur qu'on a pu le trouver dans le commerce.

Les bobines BB ont $9^{cm}$ de hauteur. Elles portent chacune 2800 tours de fil de cuivre rouge de $0^{mm},8$ de diamètre, isolé par deux couches de coton-gomme laqué. Ce fil forme quarante couches concentriques dont les diamètres extrêmes sont $130^{mm}$ et $40^{mm}$.

La résistance de chaque bobine est de 25 ohms.

Le coefficient de self-induction est :

$$L_s = \frac{\pi^2 n^2 D^2}{L} = 65 \times 10^7 \text{ centimètres.}$$

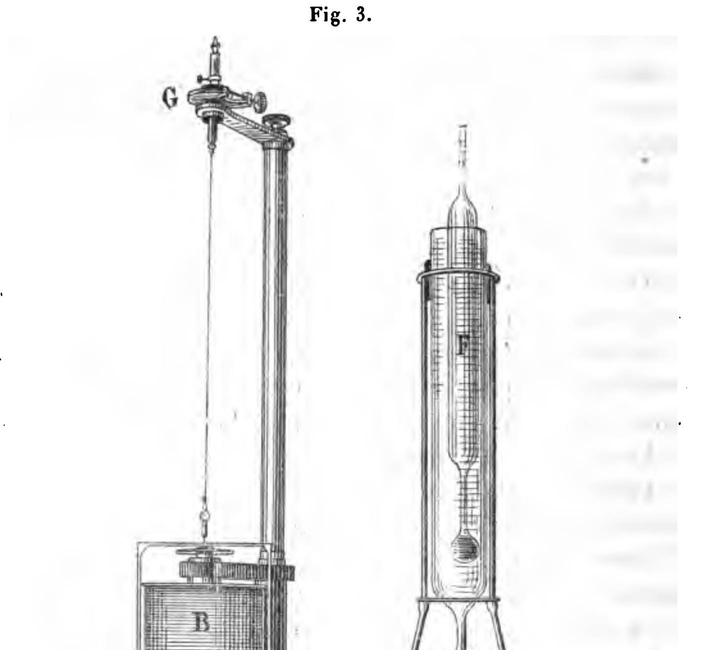
En prenant pour la perméabilité magnétique du fer la valeur 40, qui correspond à peu près à la valeur de la force magnétique employée, on a

$$L_s = 26 \times 10^9.$$

*La balance de torsion.* — Elle se compose d'un cadre rectangulaire rigide CCCC (*fig.* 2). Ce cadre a été fait successivement avec de petits tubes d'aluminium, puis avec des tubes de verre assemblés : finalement, comme il fallait

une grande rigidité et une symétrie de forme parfaite, je l'ai fait construire en baguettes de verre de section rec-

Fig. 3.




tangulaire, soigneusement travaillées et assemblées entre elles à l'aide de petites cales rectangulaires [1].

---

[1] Ce cadre a été construit par M. Jobin, à l'obligeance et à l'habileté duquel je suis heureux de rendre hommage.

Le cadre est supporté par un fil W qui s'accroche à une tige métallique N solidaire du cadre, et dont l'autre extrémité est fixée à un goniomètre de torsion que l'on peut voir *fig.* 3.

Un miroir concave de $1^{m}$ de rayon est fixé sur la tige N à l'aide d'un tube de verre paraffiné qui l'isole électrostatiquement. La charge arrive en effet par la tige N, et l'argenture du miroir, en s'électrisant, suffirait à introduire de notables perturbations.

Vers l'intérieur du cadre, la tige N se termine par un pivot d'acier roulé de $4^{mm}$ de longueur et de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre.

Le côté opposé du cadre porte en son milieu une tige métallique P, terminée vers l'intérieur du cadre par un pivot d'acier identique à celui qui termine la tige N.

Au milieu des deux autres côtés du cadre sont collées de petites pièces de verre HH laissant entre elles un intervalle de $\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur.

C'est dans ces deux fentes que vient se fixer, à frottement doux, le disque métallique qui constituera le corps chargé sur lequel agira la force pondéromotrice.

Ce disque, en aluminium, de $\frac{2}{10}$ de millimètre d'épaisseur, se compose de deux demi-couronnes parfaitement planes GG (*fig.* 4) reliées entre elles par deux lamelles de mica *ll*. Elles portent, au milieu de leur circonférence extérieure, une petite languette *hh* qui vient s'engager à frottement doux entre les pièces HH du cadre de verre. Cette disposition permet de rendre le plan du disque rigoureusement perpendiculaire à celui du cadre.

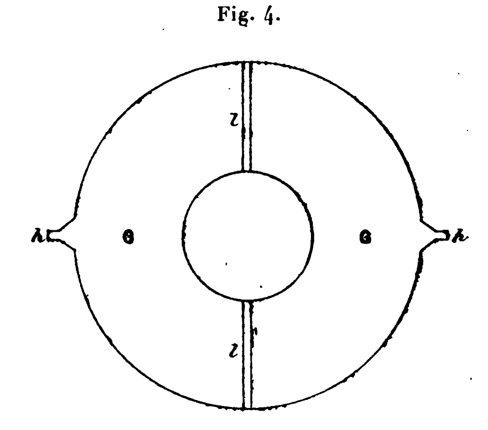
Le diamètre extérieur de ce disque est de $135^{mm}$, son diamètre intérieur de $48^{mm}$; il pèse $6^{gr},440$.

Le cadre de verre, avec ses tiges métalliques et accessoires, pèse $21^{gr},800$. Pour pouvoir charger le disque, les pièces de verre HH sont garnies de petites bandes de papier

d'étain et communiquent, par un fil d'argent de $\frac{1}{50}$ de millimètre avec la tige métallique N. Celle-ci est en contact métallique avec une pièce fixe reliée à une source électrique.

J'ai eu de grandes difficultés à rendre ce système mobile autour de l'axe du noyau AA, tout en évitant que les

Fig. 4.




attractions électrostatiques viennent le coller contre les parois environnantes.

J'ai essayé en particulier de le maintenir entre deux fils comme le cadre des galvanomètres Deprez-d'Arsonval; mais avec les fils très fins et très longs que j'étais obligé d'employer, la résistance aux attractions était insuffisante.

Après bien d'autres essais infructueux, je me suis arrêté à la disposition suivante : Aux extrémités du noyau AA, on a percé, rigoureusement dans l'axe, deux trous cylindriques de 15$^{mm}$ de diamètre et de 15$^{mm}$ de profondeur.

Deux pièces d'ébonite EE peuvent glisser à frottement doux dans ces ouvertures. La manœuvre de ces pièces est



facilitée par deux rondelles métalliques molletées, de grand diamètre.

Le centre de ces pièces d'ébonite est percé d'un trou de $4^{mm}$ de diamètre à la partie supérieure duquel on a noyé deux rondelles de laiton dans lesquelles sont sertis des rubis percés de trous de $\frac{1}{10}$ de millimètre. Le tout est réglé de façon que ces trous coïncident avec l'axe du noyau.

De plus, les rubis sont soigneusement isolés du noyau de fer.

Les pivots d'acier DD s'engagent dans les trous des rubis et, comme ces pivots sont exactement dans l'axe du cadre et du disque, les axes des deux appareils coïncident.

Pour mettre le cadre en place, la manœuvre était la suivante :

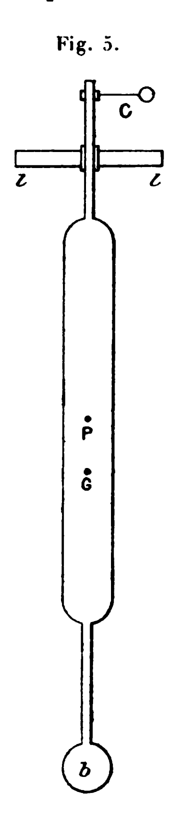
L'électro-aimant était complètement démonté, on vissait le noyau AA sur l'armature inférieure. On plaçait ensuite la première bobine BB, puis la bague métallique LL et le disque reposant sur la face supérieure de la bobine.

La deuxième bobine était ensuite placée, puis l'armature supérieure de l'électro-aimant. Les deux pièces d'ébonite étaient alors engagées à fond dans leurs alvéoles et les choses étaient réglées de façon que, dans cette position, la distance entre les extrémités garnies de AA était plus faible que celle entre les deux pivots DD du cadre. Celui-ci était alors présenté : on engageait le pivot supérieur, le cadre reposant sur la pièce DD. Le fil de suspension était ensuite accroché. On manœuvrait lentement les deux pièces d'ébonite de façon à amener le milieu des pivots DD dans les trous des rubis. De cette façon le cadre était guidé par deux points seulement. Il ne pouvait prendre aucune position oblique à l'axe. Il pouvait seulement tourner autour de cet axe.

On a vu que l'ensemble du cadre et de l'anneau pesait $28^{gr},240$; un fil suffisant pour supporter ce poids aurait eu un couple de torsion beaucoup trop considérable.

Pour obvier à cet inconvénient, j'ai d'abord fait un petit flotteur sphérique qui se fixait à la tige P et qui

Fig. 5.




était calculé de façon à supporter un poids de $26^{gr}$ environ en le plongeant dans l'eau. Mais j'ai dû renoncer à cette disposition. Le flotteur tendait à se retourner, et, par suite, il calait les deux pivots d'acier contre les rubis : le système n'oscillait plus.

J'ai alors fait faire un flotteur allongé ayant la forme



de la *fig.* 5. Ce flotteur a une hauteur totale de $52^{mm},5$; il déplace $241^{cc}$ et pèse $70^{gr}$. La boule contient $141^{gr},7$ de mercure. Ce poids est calculé de façon que le centre de gravité du système, flotteur et cadre, se trouve placé en G, à $80^{mm}$ en dessous du centre de poussée du liquide sur le flotteur; en même temps ce poids de mercure est tel que le flotteur ne supporte que $26^{gr}$, le reste du poids du cadre étant soutenu par le fil de suspension.

Les parois du flotteur ont été faites avec des tubes de verre choisis d'épaisseur très régulière. Le système entier, plongé dans l'eau, se maintient donc sensiblement vertical. On achevait de régler cette verticalité au cathétomètre, à l'aide du petit contrepoids mobile C.

Le flotteur était fixé au cadre par deux tubes à frottement, arrêtés par un écrou de serrage.

Il était réglé de telle façon que, lorsqu'il supportait le cadre, l'affleurement se faisait juste au point où le diamètre va brusquement en augmentant. De cette manière, lorsque le disque chargé, attiré par l'armature fixe supérieure, tendait à soulever le système, la poussée du liquide sur le flotteur diminuait beaucoup pour un très faible déplacement, et le mouvement se trouvait arrêté très vite.

Cette disposition était nécessaire. La surface du disque chargé est en effet d'environ $120^{cmq}$. Pour une densité superficielle électrique égale à l'unité, la force attractive atteignait 720 dynes, c'est-à-dire le cinquième environ du poids pour lequel le flotteur était réglé.

On voit que, si l'on disposait tout ce système, réglé au préalable, à sa place autour de l'électro-aimant dont l'axe AA avait été aussi réglé vertical, les pivots d'acier seraient simplement guidés par les rubis, sans appuyer aucunement sur eux.

Mais je n'ai jamais pu en obtenir des oscillations

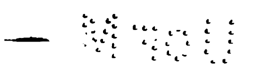
régulières. En effet, remarquons d'abord que, par construction, le système ne peut effectuer une rotation complète autour de l'axe AA. Il est arrêté au moment où l'un des côtés verticaux du cadre vient toucher les armatures supérieures ou inférieures de l'aimant.

Dans ces conditions, le système étant supposé au repos, et non en contact avec les armatures, si l'on vient à lui donner une impulsion, il se déplacera dans un certain sens. En même temps, le flotteur entraînera partiellement le liquide. Celui-ci n'a aucune période d'oscillation. Le cadre viendra au bout d'un certain temps se coller contre une des armatures et il s'y maintiendra jusqu'à ce que le liquide soit revenu au repos. Ceci demandait en général une demi-heure. Au bout de ce temps, la torsion du fil ramenait le cadre en arrière, le liquide était entraîné en sens inverse et le même phénomène se reproduisait presque indéfiniment. D'ailleurs, même sans impulsion initiale, les variations de température de la salle suffisaient à donner des mouvements continuels au système par suite des courants de convection créés dans le liquide.

Pour tourner cette nouvelle difficulté, j'ai modifié la tige métallique P, à l'extrémité inférieure de laquelle j'ai disposé un pivot d'acier court à pointe très fine. J'ai d'ailleurs fixé, à la partie supérieure du flotteur, et normalement à son axe, un contre-pivot en rubis, sur lequel le pivot d'acier venait porter.

Le flotteur, guidé par un tube d'ouverture plus large que son diamètre, ne pouvait pas quitter le cadre, mais il pouvait tourner sur lui-même. Dans ces conditions, le frottement, pourtant très faible, de la pointe d'acier contre le rubis suffisait à entraîner partiellement le flotteur, et l'on retombait sur l'inconvénient précédent.

J'ai alors empêché tout mouvement du flotteur à l'aide



d'une lame métallique $ll$ retenue dans une glissière verticale. Grâce à ce dispositif, le système suspendu oscillait assez régulièrement, à condition de tenir les pivots et rubis toujours bien graissés et à l'abri de la poussière. Le seul effet des pivots était d'amortir les oscillations.

L'appareil reposait sur un trépied à vis calantes sur une plaque de verre épais, percée d'une ouverture permettant le passage du flotteur; celui-ci, contenu dans un vase cylindrique, reposait sur un monolithe, ainsi que la table supportant l'ensemble de l'appareil.

Dans mes premiers essais avec des cadres métalliques, ceux-ci se chargeaient complètement, en même temps que le disque. Il en résultait des attractions assez fortes des côtés du cadre par les armatures horizontales de l'électro-aimant. C'est en partie pour éviter ces attractions que j'ai fait faire en dernier lieu un cadre en verre. Ce cadre avait été soigneusement lavé à l'eau distillée et à l'éther, puis verni avec une solution de gomme-laque très pure dans de l'alcool absolu. Le disque se chargeait par un fil extrêmement fin disposé sur le cadre, et j'avais vérifié que le verre ne se chargeait pas, à condition de le maintenir exempt de poussières et de le revernir de temps en temps.

Enfin, tout l'appareil était protégé par un écran métallique formé d'un tube en laiton TT (*fig.* 2) fendu en deux parties qui se rapprochaient au contact d'une plaque inférieure PP solidaire de l'appareil et concentrique à son axe. Le tout se fermait par un couvercle métallique plan P'P'.

*Le fil de suspension.* — J'ai essayé tous les modes possibles de fil de suspension. J'ai fini par opérer avec du fil de quartz. Mais le maniement en est si délicat, surtout pour des fibres un peu longues, que je ne m'y résolus qu'en dernier lieu.

J'ai employé d'abord du fil de cocon, puis du fil d'argent au $\frac{1}{50}$ de millimètre.

Le fil de cocon a, pratiquement, un couple de torsion négligeable; d'ailleurs il ne donne aucune position d'équilibre stable. Le zéro varie continuellement.

Aussi me suis-je servi de bifilaires de cocon. Ceux-ci avaient tous $0^m,40$ de longueur. Le couple de torsion $\varpi$ d'un bifilaire est exprimé, pour un angle $\alpha$, par

$$\varpi = \frac{Fab}{l}\alpha,$$

dans lequel F est la force de traction, $a$ et $b$ l'écartement aux deux extrémités de bifilaire, $l$ sa longueur.

Pour avoir des valeurs de $\varpi$ suffisamment faibles, j'ai dû rendre $a$ et $b$ très petits, $\frac{4}{10}$ à $\frac{1}{10}$ de millimètre.

Un artifice très simple permet de réaliser de pareils bifilaires :

Il est bon d'abord de ne se servir que de fils qui ont supporté pendant quelques jours un poids voisin de la charge de rupture, soit $6^{gr}$ à $7^{gr}$. Ces fils sont ensuite légèrement humectés, puis repassés avec un rouleau de laiton poli et chaud; de suite après on les frotte avec du vernis à la gomme-laque à 1 pour 100 dans l'alcool absolu. Cette dernière précaution diminue considérablement l'hygroscopicité des fils.

Deux fils ainsi préparés, et de longueur convenable, portant à leurs extrémités des poids égaux (en général $2^{gr}$ à chaque bout), sont placés sur 2 V, distants de $0^m,50$ environ. Les deux fils sont ainsi maintenus au contact, sous tension égale.

On les colle alors, avec un peu de golaz, sur les pièces qu'ils doivent relier. Il est bon que ces pièces soient planes et portent, dans la direction des fils, un petit trait fin coupé par quelques traits transversaux un peu plus grossiers pour avoir une meilleure prise du golaz.

Les deux fils ainsi collés, on introduit entre eux, aux deux extrémités, un morceau de fil métallique, de diamètre égal à celui choisi pour l'écartement. Ce fil a été enduit d'un peu de vernis gomme-laque épais qui suffit à le coller.

Il est bon, pour éviter l'enchevêtrement du bifilaire, de mettre sur sa longueur deux ou trois morceaux supplémentaires de ce fil métallique. La constance du zéro des bifilaires ainsi construits est tout à fait remarquable, malgré leur très faible couple de torsion.

J'ai employé des écartements variant de $\frac{4}{10}$ à $\frac{1}{10}$ de millimètre, ce qui correspondait aux couples suivants en ergs pour $\alpha = 1$ radian :

| | F (en dynes). | Écartement $a = b$ (en cent.) 0,01. | 0,02. | 0,03. | 0,04. |
|---|---|---|---|---|---|
| Longueur $40^{cm}$... | 981 | $2,4 \times 10^{-3}$ | $9,9 \times 10^{-3}$ | $2,2 \times 10^{-2}$ | $3,7 \times 10^{-2}$ |
| | 1962 | $4,8 \times 10^{-3}$ | $1,9 \times 10^{-2}$ | $4,4 \times 10^{-2}$ | $7,5 \times 10^{-2}$ |
| | 3924 | $9,6 \times 10^{-3}$ | $3,9 \times 10^{-2}$ | $8,8 \times 10^{-2}$ | $15 \times 10^{-2}$ |

J'ai mesuré à plusieurs reprises la valeur du couple de ces bifilaires ; je me servais pour cela d'un cylindre d'aluminium, soigneusement tourné, de diamètre de base sensiblement égal à la hauteur et pesant $4^{gr},520$, dont je comptais les oscillations. Le couple mesuré était toujours sensiblement égal au couple calculé ; aussi me suis-je servi des valeurs calculées.

Le défaut des bifilaires de cocon, c'est leur variation de longueur sous l'influence de l'humidité. Quoique ces variations fussent réduites par le vernissage, elles atteignaient plusieurs millimètres par des temps très humides.

Pour les systèmes entièrement suspendus, que j'employais au début, ceci n'avait pas grand inconvénient, mais pour le cadre à flotteur qui m'a servi dans le dernier appareil, il n'en était plus de même. Une variation de

quelques dixièmes de millimètre suffisait à en fausser le fonctionnement.

J'ai alors essayé pendant quelque temps d'un faisceau de trois fils d'argent de $\frac{1}{50}$ de millimètre de diamètre et de $0^{m},40$ de longueur.

Un seul fil n'aurait supporté que $2^{gr},5$ à $2^{gr},7$. Le couple calculé de ce faisceau serait, en adoptant comme valeur du coefficient $\gamma$ le nombre $266 \times 10^8$,

$$w = \gamma \frac{d^4}{l} \alpha = 3 \times 10^{-2} \text{ ergs pour un radian.}$$

Le couple mesuré était beaucoup plus fort et égal en moyenne à

$$5 \times 10^{-2} \text{ ergs.}$$

On verra que ce couple était trop considérable par rapport au couple moteur.

De plus, il est extrêmement difficile d'obtenir une tension égale des trois fils du faisceau au moment du collage. Ces fils présentent toujours entre eux des différences de recuit. Il en résulte que, au bout de peu de temps, un seul des fils supporte tout le poids et casse.

Un autre inconvénient des fils d'argent, c'est leur torsion résiduelle qui peut atteindre d'assez grandes valeurs ; par suite, on n'a jamais un zéro fixe.

Pour éviter tous ces inconvénients et avoir en même temps un couple plus faible, j'ai eu recours au fil de quartz.

J'en ai employé successivement deux fibres, la première s'étant rompue par suite d'une torsion trop forte.

La longueur de ces fibres était de $0^{m},38$ et $0^{m},39$. Leur diamètre, très difficile à mesurer exactement, était certainement inférieur à $\frac{1}{100}$ de millimètre.

Elles pouvaient porter $8^{gr}$ sans se rompre, à la condition toutefois de prendre d'extrêmes précautions au

moment de la mise en tension. Si, à ce moment-là, le fil a une torsion de plus de 20° à 25°, il casse.

La meilleure manière de procéder consiste à fixer le fil sur une lame d'aluminium un peu large, portant un trou où viendra s'accrocher le poids. On laisse la lame s'arrêter et on la fixe alors dans cette position, avec un peu de cire molle, contre une seconde lame fixe, convenablement disposée.

On s'arrange pour que le fil soit déjà presque complètement tendu.

On accroche alors le poids; sous l'action de celui-ci, la lame se détache lentement de la cire molle, et la tension se produit sur le fil sans torsion.

La fibre de quartz était fixée sur les pièces métalliques avec du golaz. Pour avoir plus de solidité, celui-ci était recouvert d'une lamelle très mince de mica, appliquée à chaud.

Dans ces conditions, j'ai obtenu une solidité très suffisante, sans être obligé d'avoir recours à la méthode de soudure de M. Boys.

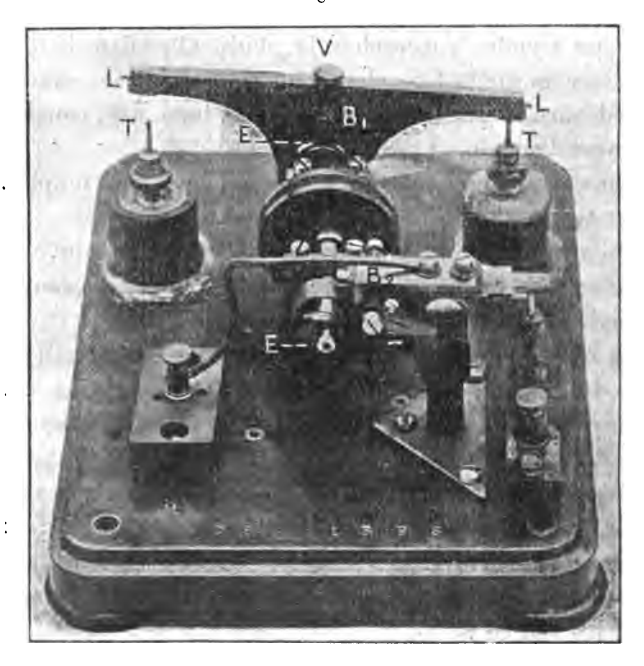
Les couples des fils employés étaient respectivement pour un radian :

Longueur $38^{cm}$...... $w = 6,4 \times 10^{-3}$ ergs
» $39^{cm}$...... $w = 8 \times 10^{-3}$ ergs

*Réglage de l'appareil.* — La première opération était de rendre le noyau AA (*fig.* 2) vertical. On y arrivait à l'aide d'un niveau d'eau très sensible, placé sur la face J, en réglant les trois vis calantes qui supportent l'électro-aimant. Le cadre était ensuite monté comme il a été dit plus haut et le disque ajusté dans les fentes HH. On vérifiait alors au cathétomètre que les points d'attache supérieur et inférieur du fil de suspension et les pivots DD se trouvaient sur une même verticale. La sensibilité

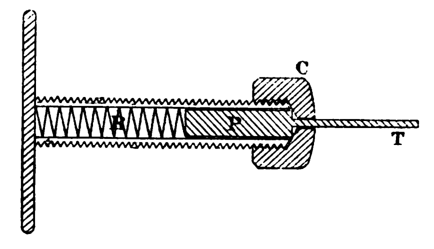
obtenue dans ce réglage était exactement celle qu'on peut atteindre avec un très bon cathétomètre, c'est-à-dire

Fig. 6.




voisine de 30″ d'arc. On vérifiait ensuite avec le même

Fig. 7.




appareil que le plan du disque GG était bien perpendiculaire à la verticale DD.

*L'interrupteur.* — La force qu'on pouvait obtenir en chargeant le disque et rompant ou fermant brusquement le courant excitateur de l'aimant était une force d'impulsion difficile à mettre en évidence, vu sa faible valeur.

Pour augmenter l'effet et transformer l'impulsion en une déviation permanente, j'ai construit un interrupteur qui commandait à la fois le circuit de l'aimant et celui de la charge.

L'interrupteur (*fig.* 6) se compose d'un axe portant au centre une poulie de commande et, à chacune de ses extrémités, un petit excentrique de laiton E. Ces excentriques peuvent être décalés l'un par rapport à l'autre. L'un d'eux commande un balancier en ébonite $B_1$ dont les deux extrémités viennent frapper successivement l'extrémité de tiges de platine T engagées à frottement doux dans des tubes de laiton au fond desquels se trouve un ressort. La *fig.* 7 montre le détail d'une de ces vis. Elles sont noyées dans des blocs de paraffine. L'une d'elles est constamment reliée au sol, l'autre à l'un des pôles de la pile de charge, dont l'autre pôle se trouve aussi au sol. Un inverseur permet d'ailleurs de permuter entre eux les contacts des pôles de la pile.

En faisant varier la hauteur de l'extrémité de la tige du plateau T, on peut régler à volonté la période de contact du balancier avec le sol ou la charge et aussi la période qui sépare ces deux contacts. Ceux-ci ont lieu à l'aide d'une lamelle de laiton LL terminée à ses deux bouts par des lames de platine. Le milieu de la lame est fixé sur le balancier d'ébonite à l'aide d'une vis de serrage V à laquelle on rattache le fil qui servira à charger le disque.

L'autre excentrique E commande un balancier métallique à une seule branche, qui vient frapper sur une vis à

piston identique aux précédentes et isolée. Le circuit de l'électro-aimant a été coupé en un point. L'une des extrémités de la coupure est reliée par un ressort flexible à la tige du balancier, l'autre à la vis.

Cette vis à piston est ici particulièrement utile. Convenablement réglée, elle permet de produire la rupture du circuit dans les meilleures conditions possibles pour avoir un $\frac{d\varphi}{dt}$ maximum. Ces conditions sont que la rupture soit très brusque et qu'elle se produise après que le courant a atteint son régime permanent. Or, en réglant la hauteur de l'extrémité du piston de platine, on peut arriver à ce que le contact après la fermeture dure telle fraction de la période de rotation qu'on veut et, de plus, que la rupture se produise au moment où le balancier a atteint, dans son oscillation, sa phase d'accélération nulle et par conséquent de vitesse maximum.

Enfin une qualité accessoire de ce mode de contact est de réduire à leur minimum les étincelles de rupture, toujours nuisibles en pareil cas. En mettant en dérivation un condensateur de faible capacité, ces étincelles peuvent même être complètement supprimées, malgré la self-induction considérable des bobines de l'électro-aimant.

Les deux excentriques étaient décalés l'un par rapport à l'autre de façon que les différentes phases se succédaient comme suit :

Soit T la période de rotation et supposons l'appareil au repos, aucun des balanciers n'étant au contact des vis; on vient alors à faire tourner l'axe.

Le balancier $B_1$ vient au contact du sol; ce contact dure $\frac{T}{4}$; au milieu de sa durée, le balancier $B_2$ vient fermer le circuit de l'aimant; ce contact dure $\frac{T}{2}$. Après qu'il a eu lieu, le balancier quitte le sol et vient, après $\frac{T}{4}$, au contact de

la charge et y reste pendant $\frac{T}{4}$. La charge étant établie depuis $\frac{T}{8}$, le balancier $B_2$ rompt le circuit de l'aimant. La rupture se produit donc au moment où le disque est chargé et la fermeture lorsque le disque est au sol. En faisant tourner l'appareil en sens inverse, on aurait fait agir sur le disque l'effet dû à la fermeture. Mais on n'a jamais opéré ainsi, les conditions étant moins favorables à la fermeture qu'à la rupture.

L'interrupteur était mis en mouvement par une petite dynamo qui commandait la poulie au moyen d'une courroie en caoutchouc.

Le nombre de tours de l'interrupteur avait été réglé expérimentalement de façon à obtenir une induction maximum sur le disque. En remplaçant ce disque par des spires de fil reliées à un galvanomètre étalonné, et en faisant varier le nombre de tours par seconde, on arrive à une certaine valeur au delà de laquelle la déviation diminue. Ceci tient aux effets combinés de la self-induction des bobines de l'électro-aimant qui retarde le maximum du flux par rapport à la fermeture du circuit, et à l'hystérésis du noyau de fer qui diminue, dans une notable proportion, la variation du flux, cette diminution étant d'autant plus grande que le courant est plus intense.

Ces deux effets étant de même sens, on conçoit facilement qu'à partir d'une certaine vitesse le courant n'a plus le temps d'atteindre son régime permanent, en même temps que le retard prend une valeur très notable.

Je ne pouvais songer à calculer *a priori*, même approximativement, quel serait ce nombre de tours. Il aurait fallu connaître les constantes magnétiques du noyau de fer et la loi exacte de variation de la force électromotrice de rupture. Ce sont des études trop longues et en même temps inutiles, puisqu'une expérience simple donne de suite un résultat certainement beaucoup plus exact.

*Mode d'expérimentation.* — L'expérience consistait à faire agir sur le disque chargé la variation de flux due à la rupture du courant excitant l'électro-aimant.

Quoique le nombre de tours fût de six par seconde et que, par conséquent, la charge du disque fût à chaque instant renouvelée, je me suis toujours attaché à ce que ce disque fût très bien isolé. Pour chaque expérience je vérifiai, avec un électroscope très sensible, que le disque pouvait garder sa charge, sans perte appréciable, pendant cinq minutes au moins.

Les déviations du cadre étaient observées sur une échelle graduée où se formait l'image d'un spot lumineux dans le miroir concave M.

J'avais d'abord essayé d'opérer avec le cadre immobile au début, en cherchant par conséquent à le mettre en mouvement par l'effet de la force cherchée.

Je n'ai jamais pu y arriver. Mais il pouvait se faire que le frottement au départ, augmenté par de faibles attractions électrostatiques dissymétriques, suffît à détruire l'effet des impulsions.

J'ai alors opéré avec le cadre déjà animé d'oscillations régulières.

La durée de ces oscillations était, suivant le couple de torsion du fil de suspension, de trois à neuf minutes.

D'ailleurs, par suite du frottement des pivots, l'amortissement était assez notable. Le système oscillait pendant environ une heure. Il fallait, pour pouvoir observer un déplacement du zéro, faire des lectures correspondant à des oscillations s'effectuant dans les limites de l'échelle. Comme leur nombre était très limité, les observations étaient assez pénibles.

Voici le procédé expérimental suivi :

On lançait le cadre en soufflant légèrement sur une de ses branches à l'aide d'un tube de caoutchouc relié à une poire placée à portée de l'observateur.

Les oscillations une fois réduites aux limites de l'échelle, on faisait trois lectures pour avoir la position du zéro et le décrément.

Puis on faisait agir d'abord la charge seule pour vérifier qu'elle ne modifiait pas la position du zéro. Une lecture suffisait à cette vérification.

On opérait ensuite de même pour la variation du flux seule.

On faisait alors agir simultanément ces deux effets et l'on faisait trois lectures.

D'ailleurs ces lectures se trouvaient en quelque sorte complétées par l'observation continue du spot. La vitesse de celui-ci était assez lente et régulière dans une même région, de sorte que la moindre variation de régime correspondait à un changement d'allure.

*Résultats observés.* — Les résultats observés ont été constamment négatifs, quels que fussent l'appareil employé, le mode d'expérimentation et d'observation et la grandeur de l'effet attendu.

*Expérience de vérification.* — L'extrémité supérieure du fil de suspension était fixée à un goniomètre de torsion. Un petit dispositif très simple permettait de le manœuvrer à distance.

En lui donnant une torsion correspondant à la valeur du couple moteur, je vérifiais que le cadre obéissait et prenait la déviation attendue.

Avec les bifilaires et avec le fil de quartz cette vérification réussissait toujours. Elle échouait souvent avec le faisceau de fils d'argent.

*Autres modes d'expérimentation essayés.* — Pour éviter l'interrupteur, j'ai essayé de me servir d'une bobine d'induction excitée par du courant alternatif à 40 périodes.

Le primaire de la bobine était en tension avec les

bobines de l'électro-aimant, le disque était relié à l'une des extrémités du secondaire, l'autre extrémité était au sol. À l'aide d'une capacité variable et de deux bobines de self réglables, il était facile d'établir entre l'intensité primaire et la force électromotrice induite un décalage tel que le maximum de vitesse de variation de la première coïncidât avec le maximum de la seconde.

On voit d'ailleurs que le sens du flux changeait en même temps que le signe de la charge.

J'ai essayé de ce système avec le dernier appareil, et surtout avec le précédent, dans lequel les bobines de l'aimant étaient à très gros fil ($4^{mm}$) et à faible nombre de tours.

J'ai dû y renoncer, parce que le système chargé oscillant prenait une vibration de bas en haut, synchrone de la période du courant. Cette vibration empêchait toute observation.

J'ai employé quelque temps, au lieu du disque décrit, six sphères d'aluminium creuses, fixées aux extrémités de six tiges, à 60° les unes des autres.

Ces tiges étaient vissées par leur autre extrémité à une tige verticale suspendue au centre du noyau de l'électro-aimant, qui avait été convenablement évidé.

Avec ce système, le courant alternatif ne produisait plus la vibration de bas en haut, et j'avais pu faire quelques séries. Toutes avaient donné un résultat franchement négatif, quoique les déviations attendues fussent déjà appréciables.

Une autre raison m'a fait renoncer à l'emploi du courant alternatif. On sait que la force électromotrice induite dépend de la vitesse de variation du flux. Or, dans l'appareil que j'employais, la self-induction déjà considérable de la bobine d'induction s'ajoutait à la self-induction du solénoïde variable.

La force électromotrice résultante dans une spire de fil mise à la place du corps chargé n'atteignait pas une valeur très considérable. Ceci est assez naturel, puisque le coefficient d'induction mutuelle était forcément très faible.

Avec un interrupteur comme celui que j'ai employé, on peut au contraire rendre aussi brusques qu'on le désire les changements de régime du courant.

*Valeur numérique du couple moteur.* — Nous avons vu que la force pondéromotrice d'induction a pour expression

$$f = \frac{m}{2\pi r}\frac{d\varphi}{dt}.$$

Les quantités qui figurent dans cette expression ont toujours été mesurées et c'est d'après les valeurs mesurées qu'étaient calculées les déviations attendues. Je donnerai seulement les chiffres relatifs aux derniers essais faits avec l'appareil décrit en détail, en indiquant rapidement les méthodes employées pour les mesures.

*Charge du corps.* — On a

$$m = CV,$$

C étant la capacité, V le potentiel de charge.

La charge était fournie par une batterie de 3000 accumulateurs installée au Laboratoire d'enseignement, et que M. Bouty avait eu la bonté de mettre à ma disposition. La valeur de V était par suite connue, à 2 volts près, par le nombre d'accumulateurs employés.

Quant à la capacité, je l'ai mesurée avec une méthode électrométrique de zéro, par comparaison avec une capacité étalon à anneau de garde.

L'électromètre était à cadran du type Boudréau, à isolement à la paraffine. Il permettait d'apprécier des variations de $\frac{1}{50}$ de volt.

Quant à la capacité étalon, la vis micrométrique qui réglait l'écartement des plateaux donnait le micron. On pouvait par suite apprécier facilement une unité électrostatique.

Voici les valeurs trouvées dans quelques cas :

Lames de verre de $2^{mm}$. Intervalles de $2^{mm}$ entre le disque et les faces du verre. $C = 82$ C.G.S.

Lames de verre $2^{mm}$. Lames d'air $3^{mm}$. $C = 61$ C.G.S.

Plus de verre. Lames d'air de $5^{mm}$. $C = 43$ C.G.S.

Pour le potentiel de charge, je n'ai pu dépasser la densité superficielle électrostatique 1 à 1,1. Au delà de cette valeur, les attractions devenaient assez fortes pour dérégler le système. Aussi la charge du disque était toujours sensiblement la même ; elle variait entre 250 et 280 C.G.S. électrostatiques.

Le potentiel de charge était de 1000 à 1800 volts.

*Mesure du flux moyen par seconde.* — Pour transformer l'impulsion en déviation permanente, j'ai dit que j'avais employé un interrupteur.

J'ai remplacé l'anneau chargé par un anneau identique, mais ouvert sur un seul côté, les bords de la coupure plongeant dans deux godets de mercure reliés à un galvanomètre.

L'interrupteur servait alors à rompre le circuit du galvanomètre au moment soit de la rupture, soit de la fermeture du courant des bobines de l'aimant. J'ai recherché ainsi à quel nombre de tours de l'interrupteur correspondait la force électromotrice induite maximum. J'ai trouvé que c'était entre cinq et six interruptions par seconde. J'avais ainsi une certaine déviation permanente.

D'ailleurs, le galvanomètre avait été préalablement étalonné par la méthode suivante :

Sur l'axe de l'interrupteur, j'avais fixé un disque d'ébonite portant enroulées 500 spires de fil de cuivre, de

section moyenne $S = 69^{cq}$ et ayant une résistance totale égale à 315 ohms.

Les extrémités de ce fil sont reliées à un collecteur disposé sur l'axe de l'interrupteur de façon à fermer le circuit de la bobine sur le galvanomètre à chaque demi-tour du cadre. Celui-ci tournant avec la même vitesse que pour l'interruption, on notait la déviation obtenue.

Connaissant la valeur de la composante verticale du magnétisme terrestre, et les constantes des différents appareils, on calculait facilement le flux dû à l'aimant.

J'ai ainsi trouvé, comme moyenne de vingt mesures, et pour une force électromotrice de 110 volts aux bornes de l'électro-aimant, la valeur 230850 C. G. S. électromagnétiques.

Cette vitesse de variation de flux correspond, en chaque point de la région moyenne du disque chargé, dont le diamètre serait $91^{mm}$, à un champ électrique égal à 8100 unités C.G.S., soit $81 \times 10^{-6}$ volt-centimètre.

Les deux bobines de l'électro-aimant étaient en dérivation l'une sur l'autre, pour avoir une force électromotrice plus grande. D'ailleurs, dans toutes ces mesures comme dans les expériences, un condensateur était placé en dérivation sur le circuit de l'aimant de façon à annuler l'effet de la self-induction. Ce condensateur faisait, du reste, disparaître presque complètement l'étincelle de rupture.

Malgré ces précautions, le flux, calculé d'après les constantes des bobines et en admettant, comme valeur de l'induction dans le fer doux, le chiffre 5000 (chiffre admis industriellement dans les calculs d'alternateurs et de transformateurs), était cinq fois supérieur à celui mesuré. J'aurais eu certainement intérêt à faire des bobines à plus gros fil et avec un nombre de spires moins considérable.

*Valeur du couple moteur.* — Malgré ce défaut, on voit que la valeur de la force était appréciable. On a, en effet,

en négligeant les derniers chiffres,

$$f = \frac{m}{2\pi r}\frac{d\varphi}{dt} = \frac{250}{3 \times 10^{10}} \times 8100 = 657 \times 10^{-7}.$$

Cette force agit au bout d'un bras de levier égal à 4,55 et donne un couple dont le travail pour un radian est

$$3 \times 10^{-4} \text{ ergs}.$$

*Déviations calculées.* — Tous les nombres qui suivent sont approchés par défaut.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | Travail du couple moteur pour un radian..... | $3 \times 10^{-4}$ ergs. | |
| *Couple antagoniste.* | Bifilaire. Écartement 0,02. Poids tension $4^{gr}$. Période d'oscillation 3′ 50″. | $3,9 \times 10^{-2}$ | (*a*) |
| | Faisceau de fils d'argent. Poids supporté $3^{gr}$ ou $4^{gr}$. Période d'oscillation 3′ 19″. | $5 \times 10^{-2}$ | (*b*) |
| | Fil de quartz. Poids supporté $4^{gr}$. Période d'oscillation 9′ 20″. | $6,4 \times 10^{-3}$ | (*c*) |

Les déviations sont observées avec un miroir concave de $1^m,10$ de rayon. Une déviation de $1°$, doublée par la réflexion, correspond donc, sur l'échelle, à un déplacement de $36^{mm}$.

Les déviations attendues étaient

(*a*) $\frac{3 \times 10^{-4}}{3,9 \times 10^{-2}}$ radian $= 0,0076$ radian $= 26'$,

(*b*) $\frac{3 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-2}}$ » $= 0,006$ » $= 24'$,

(*c*) $\frac{3 \times 10^{-4}}{6,4 \times 10^{-3}}$ » $= 0,046$ » $= 158' = 2°38'$.

Déplacements correspondants sur l'échelle :

(*a*) $15^{mm}$,

(*b*) $14^{mm}$,

(*c*) $94^{mm}$.

*Déviations observées.* — Constamment nulles.

# MESURE EN LONGUEURS D'ONDE DE QUELQUES ÉTALONS DE LONGUEUR A BOUTS;

Par MM. A. PEROT et Ch. FABRY.

---

Depuis la publication de nos méthodes interférentielles pour la mesure des longueurs, nous avons eu plusieurs fois l'occasion de les appliquer; chacune de ces applications a naturellement amené quelques perfectionnements ou simplifications des procédés expérimentaux. Nous allons décrire les mesures de deux espèces d'étalons, dans le but principal d'exposer les perfectionnements récemment apportés à nos méthodes. Cet exposé sera d'autant plus utile que notre premier Mémoire sur ce sujet était consacré plutôt à la théorie des phénomènes utilisés qu'à la description concrète des appareils et des expériences.

## I. — Des étalons a bouts en général.

Sous le nom générique d'étalons à bouts, on doit comprendre ceux dans la définition desquels intervient la surface libre d'un corps solide : étalons définis par exemple par la distance de deux parties planes et parallèles de la surface libre, le diamètre d'une sphère, etc.

Toute forme d'étalon à bouts n'est pas directement accessible à une mesure optique; il faut, pour que cela soit possible, que l'étalon présente une disposition appropriée aux phénomènes d'interférence mis en jeu. Considérés au point de vue des mesures optiques, les étalons à bouts peuvent donc être divisés en deux catégories : ceux dont la mesure optique se fait directement (c'est-à-dire par une seule détermination de numéro d'ordre de frange) et ceux pour lesquels on ne fait cette mesure que d'une manière plus ou moins indirecte.

Dans la première catégorie nous rangeons, par exemple,

l'étalon de M. Michelson; la longueur que l'on mesure est alors la distance de deux plans parallèles, réfléchissant du même côté, formant un étalon à bouts en escalier. Dans nos méthodes, l'étalon directement mesuré est constitué par deux surfaces planes et parallèles, faiblement argentées, tournées l'une vers l'autre, formant un étalon à bouts intérieurs.

La plupart des étalons à bouts usuels sont des étalons à bouts extérieurs; ils appartiennent à la seconde catégorie. Il en est ainsi soit pour les étalons à bouts sphériques (étalons de la Section technique de l'Artillerie), soit pour les étalons à bouts plans et parallèles. Pour ces derniers, si la substance qui les constitue est transparente, il est facile d'imaginer des expériences d'interférence dans lesquelles l'ordre d'interférence est proportionnel à l'épaisseur de l'étalon [1]; mais il s'y introduit quelque autre paramètre spécifique de la matière, tel que l'indice de réfraction; la difficulté de mesurer cette constante, d'ailleurs étrangère à la question, limite la précision que l'on peut atteindre.

## II. — Mesure des étalons a bouts extérieurs.

Pour cette classe d'étalons, il est donc nécessaire d'imaginer des méthodes permettant de rattacher leur longueur à celle d'étalons de la première catégorie directement mesurés.

Les surfaces libres qui déterminent l'étalon peuvent être abordées soit par contact mécanique, soit au moyen de phénomènes optiques [2]. La nature et la forme des

---

[1] Macé de Lépinay, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. V; 1895.

[2] On pourrait aussi songer à employer des méthodes basées sur l'emploi d'un contact électrique. Il semble difficile d'obtenir des résultats précis, à cause de la conductibilité des poussières, qui permettront au courant de s'établir avant qu'il y ait réellement contact.

surfaces déterminera le choix de la méthode à employer. La méthode du contact mécanique serait difficilement applicable à des surfaces planes ; la méthode optique sera tout indiquée. C'est le contraire pour des surfaces à fortes courbures ; on appliquera la méthode du contact mécanique, en prenant les précautions nécessaires pour tenir compte des déformations des surfaces en contact.

Quel que soit le procédé employé, on passera de l'étalon que l'on veut mesurer à un étalon à bouts intérieurs. La quantité qu'il reste à mesurer est alors la distance de deux plans parallèles, à surfaces argentées transparentes. Traversé par un faisceau de lumière monochromatique, ce système donne, dans une lunette visant à l'infini, un système d'anneaux ; il suffit de déterminer l'ordre d'interférence au centre de ce phénomène. Cette détermination comprend elle-même deux parties : détermination de la partie fractionnaire, ce que l'on fait en mesurant avec un oculaire micrométrique le diamètre angulaire du premier anneau visible ([1]) ; détermination du numéro d'ordre de cet anneau, par l'observation des coïncidences de franges fournies par plusieurs radiations monochromatiques.

L'étalon à bouts intérieurs doit, avant tout, être parfaitement réglé, c'est-à-dire que ses surfaces terminales doivent être amenées au parallélisme parfait, sans quoi sa mesure n'aurait aucun sens. Nous disposons pour ce réglage de différents moyens :

1. *Images par réflexions multiples d'une très petite ouverture placée au foyer d'une lentille.* — Cette méthode

---

([1]) La partie fractionnaire de l'ordre d'interférence se trouve ainsi déterminée avec une précision très grande, souvent même exagérée pour les usages métrologiques. Dans de bonnes conditions, on peut l'avoir à moins de 0,01 près, ce qui correspond sur l'épaisseur à une erreur moindre que $0^{\mu},003$. Pour avoir le dixième de micron, limite extrême de précision dans les opérations métrologiques actuelles, il suffit d'observer la partie fractionnaire à un tiers de frange près, ce que l'on peut faire *à l'estime*.

est applicable aux étalons de toute épaisseur; elle permet de commencer le réglage avec une très grande approximation. Avec de bonnes argentures, la dixième image a encore un éclat très notable; sa distance angulaire à l'image directe est vingt fois l'angle des surfaces argentées. La limite de précision que l'on peut atteindre dans le réglage du parallélisme est donc certainement au-dessous du vingtième du pouvoir de définition de la lunette. Admettant 6″ pour ce pouvoir de définition, on a comme limite 0″,3. Nous employons ordinairement une ouverture de $0^{mm},15$, vivement éclairée par l'arc électrique et placée au foyer d'une lentille de $1^{m},50$ de distance focale. Le réglage ainsi commencé doit être achevé par l'une des méthodes interférentielles suivantes.

2. *Anneaux en lumière monochromatique.* — Soit un étalon imparfaitement réglé, qui donne en lumière monochromatique un système d'anneaux à l'infini, plus ou moins nets. Si l'on place devant l'étalon un écran percé d'une petite ouverture, la phase au centre et, par suite, les diamètres d'anneaux se modifient lorsqu'on déplace l'écran. Cette expérience permet de parachever le réglage d'un étalon.

Il revient au même de déplacer l'ensemble de l'étalon, en laissant l'écran fixe. On peut quelquefois se contenter de déplacer l'œil devant l'oculaire de la lunette, à laquelle on donnera un faible grossissement.

Cette méthode cesse d'être applicable dès que l'épaisseur dépasse la limite d'interférence des radiations employées.

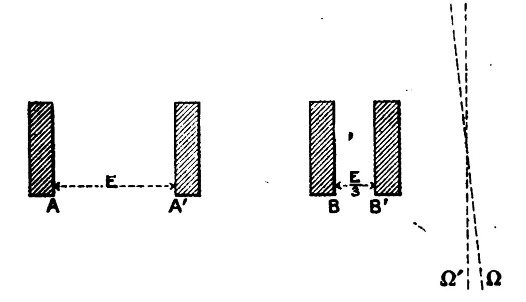
3. *Emploi des franges de superposition.* — Nous avons déjà utilisé ces franges pour passer de la mesure d'une épaisseur E à la mesure d'épaisseurs 2E, 3E, etc. Elles permettent aussi, comme nous allons le montrer, de passer du *réglage* d'un étalon au *réglage* d'un étalon double, triple, etc. Le premier étant parfaitement réglé au

moyen de lumière monochromatique, on aura ainsi un moyen pour régler les autres, en employant uniquement de la lumière blanche.

Soit donc un étalon à bouts intérieurs, dont l'épaisseur E est trop grande pour qu'on puisse le régler en lumière monochromatique. On le réglera d'abord aussi bien que possible au moyen des images multiples. Comme second étalon, on prendra l'interféromètre, qui possède tous les organes de réglage voulus. On lui donnera, par exemple, l'épaisseur $\frac{E}{3}$. Faisant traverser le système des deux étalons par un faisceau de lumière blanche, on cherche, en faisant varier un peu l'épaisseur de l'interféromètre, le système de franges de superposition; on se sert pour cela d'une lunette visant à l'infini. Quoique l'étalon E ne soit pas encore parfaitement réglé, ces franges sont visibles, quoique pas absolument nettes. On règle alors rigoureusement l'interféromètre en lumière monochromatique.

Les conditions sont alors celles-ci : on a une lame BB′ d'épaisseur $\frac{E}{3}$ (*fig.* 1) parfaitement réglée, et une lame

Fig. 1.




AA′ d'épaisseur E, dont les faces font un petit angle $\varepsilon$. Faisons traverser ce système par un faisceau de rayons parallèles (obtenu au moyen d'un point lumineux au foyer

d'une lentille); autrement dit par un système d'ondes planes, de direction Ω. Outre l'onde directement transmise, nous aurons entre autres : 1° une onde six fois réfléchie dans la lame BB'; sa direction est la même que celle de l'onde directe, mais elle présente sur celle-ci un retard 2E; 2° une onde deux fois réfléchie dans la lame AA'; elle fait avec la précédente un angle 2ε. Ces deux ondes n'ont entre elles qu'une très petite différence de marche; elles peuvent interférer même en lumière blanche. En visant dans un plan quelconque parallèle à Ω, on aura un système de franges rectilignes, équidistantes, identiques à celles que donnerait une simple lame mince prismatique d'angle 2ε; car les deux ondes interférentes ont la même situation relative dans les deux cas. En faisant varier l'épaisseur de l'une ou l'autre lame, ces franges subissent un déplacement parallèle; elles s'élargissent lorsqu'on diminue l'angle ε, et se transforment en teinte plate lorsque le réglage de l'étalon AA' est parfait ($\varepsilon = 0$).

Ces franges devront être observées avec une lunette visant à distance finie et exigent un faisceau parallèle. Toutefois, si l'on a soin de rendre les deux étalons parallèles entre eux (par exemple la face B parallèle à A') et la lumière normale, il n'est pas nécessaire que le parallélisme du faisceau soit rigoureux; il suffit de prendre l'arc électrique au foyer d'une lentille de $1^m,50$ de distance focale. La mise au point reste très élastique; la position la plus favorable consiste à viser la projection, sur l'axe optique de la lunette, de l'intersection des deux plans qui limitent l'étalon E.

Ces franges étant obtenues, le réglage de l'étalon E consistera à modifier cet étalon jusqu'à ce que les franges soient remplacées par une teinte plate. L'interféromètre étant susceptible de variations d'épaisseur sans déréglage, on a la possibilité de faire courir les franges. Lorsqu'on est arrivé au réglage parfait, ce déplacement modifie sim-

plement la couleur de la teinte plate, qui reste uniforme dans tout le champ. Comme on est maître de choisir les teintes les plus sensibles, la méthode est susceptible d'une extrême précision.

Pour les mesures, on est amené à utiliser des franges de superposition dès que l'épaisseur à mesurer dépasse une certaine limite. Les deux lames E et E′ étant parfaitement réglées, on observe avec une lunette visant à l'infini et un faisceau non parallèle. Les franges de superposition sont d'autant plus larges que les deux lames sont plus près d'être parallèles entre elles. Le système de franges voyage dans le champ lorsque l'épaisseur varie. On a exactement $E' = \frac{E}{n}$ ($n$ entier) lorsque la frange blanche passe par la bissectrice de l'angle des normales aux deux étalons. Au lieu de l'amener à cette position, nous préférons l'amener sur la normale à E′. Alors $\alpha$ étant l'angle des deux étalons, on a $E' = \frac{E}{n}\cos\alpha$ ou, $\alpha$ étant petit :

$$E = nE' + nE'\frac{\alpha^2}{2}.$$

Il faut connaître $\alpha$ pour calculer le terme correctif. On le mesure au moyen des images par réflexions multiples, en déterminant, au moyen d'une lunette à oculaire micrométrique, la distance de l'image directe à l'une des images réfléchies d'un petit trou placé au foyer d'une lentille.

On peut ainsi utiliser à volonté la moitié, le tiers, etc., de la longueur à mesurer. A mesure que l'on prend des fractions plus petites, les franges de superposition deviennent moins belles. Cependant, avec de bonnes argentures, on peut encore bien observer les franges correspondantes à $n = 10$. Si l'on prend $E' = \frac{E}{n}$, l'erreur commise sur la mesure interférentielle de E′ se trouve multipliée par $n$ dans la valeur de E. La mesure devient ainsi

d'autant moins précise que $n$ est plus grand. Mais, en même temps E' devenant plus petit, sa mesure en lumière monochromatique introduit des franges d'ordre moins élevé, et la détermination de leurs numéros d'ordre devient plus facile et plus sûre. Il est donc rationnel d'opérer ainsi :

E étant l'épaisseur à mesurer, on passera à une fraction assez petite pour que la détermination du numéro d'ordre de franges se fasse sans difficulté. On aura ainsi une valeur approchée de E. On passera à une fraction plus grande, et la détermination précédente aidera à fixer le numéro d'ordre; et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on soit arrivé à l'épaisseur E, ou que les franges en lumière monochromatique cessent d'être utilisables. Si cela se peut, on terminera par une observation en lumière monochromatique sur l'étalon E lui-même.

Soit, par exemple, une épaisseur $E = 10^{cm}$. On en prendra le cinquième, ce qui conduira à $E' = 2^{cm}$, très facile à mesurer. On passera à $E' = \frac{E}{2} = 5^{cm}$. Les coïncidences des raies verte et rouge du cadmium sont encore observables, et, en s'aidant de l'observation précédente, la détermination du numéro d'ordre se fait sans la moindre ambiguïté. On pourra terminer par une observation sur $10^{cm}$, au moyen de la raie rouge; l'observation précédente fixe le numéro d'ordre.

Dans tous les cas, c'est seulement la dernière observation qui fixe la précision du résultat, les autres ne servant que d'intermédiaires pour déterminer un nombre entier.

### III. — Étalons a bouts sphériques.

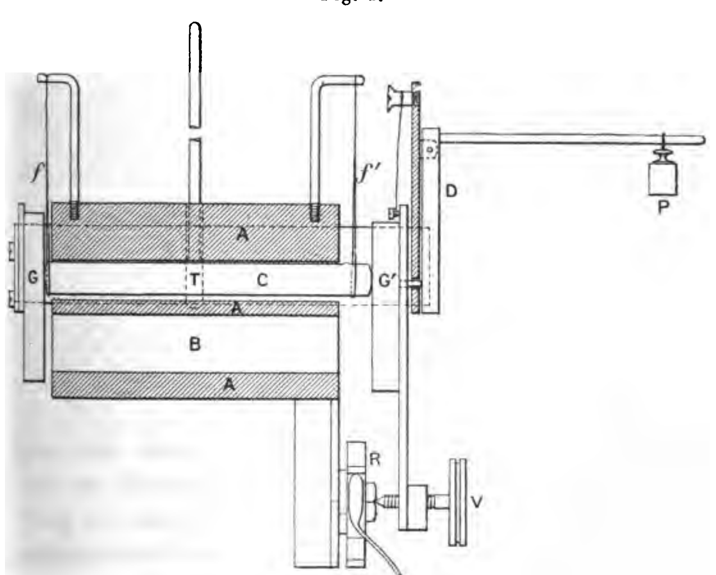
Ces étalons, construits par la Section technique de l'Artillerie, sont constitués par un cylindre d'acier de $12^{mm}$ de diamètre, terminé aux bouts par des calottes sphériques, ayant pour centre commun le milieu de l'axe du cylindre. La longueur de l'étalon est prise, par définition,

entre deux plans tangents parallèles, dont la direction pourrait être quelconque si les bouts étaient rigoureusement sphériques et concentriques. En réalité, il faut que ces plans soient à peu près déterminés; on les prend normaux à l'axe du cylindre.

Les étalons que nous avons mesurés ont 116mm de longueur.

Les surfaces étant à très forte courbure, nous avons opéré par contact mécanique. Les deux plans tangents

Fig. 2.

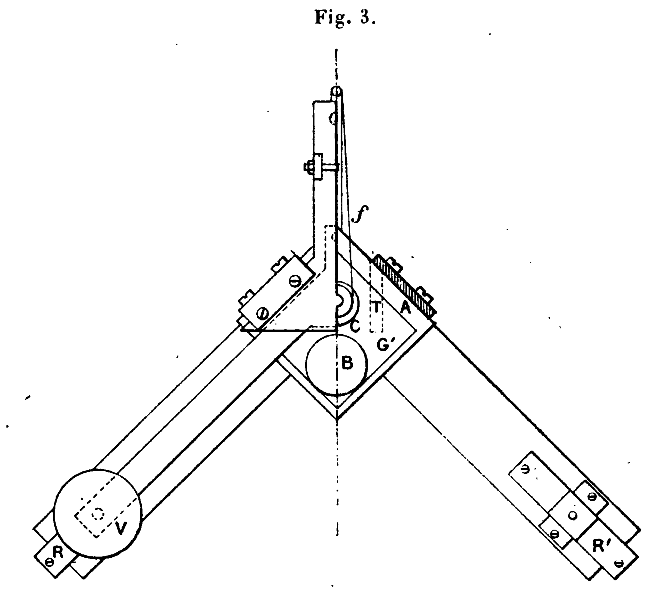



parallèles sont réalisés par deux surfaces planes de verre argenté, et l'on mesure la distance de ces plans. Il fallait mettre l'étalon à l'abri des variations rapides de la température, connaître exactement cette température, enfin appliquer les plans tangents avec une force connue pour pouvoir tenir compte des déformations. Ces considérations déterminent la forme de l'appareil employé.

Une masse de cuivre rouge A (*fig.* 2 et 3) est percée

de deux canaux B et C. Le premier sert au passage de la lumière; dans le second l'étalon est librement suspendu par deux boucles de fil de fer $f$, $f'$, qui le prennent près de ses extrémités. G et G′ sont les deux glaces, argentées sur les faces en regard. G est solidaire de la masse de

Fig. 3.




cuivre. G′ est appliquée contre l'étalon d'acier avec une force connue, grâce au levier coudé D auquel est suspendu un poids P : cette même force se transmet au point d'appui de G sur l'étalon, grâce à la mobilité de ce dernier. L'orientation de G′ peut être réglée au moyen de deux vis V, dont les pointes appuient sur des ressorts d'acier RR′, que l'on peut déformer au moyen de soufflets pleins d'eau.

La masse de cuivre porte une petite cavité, dans laquelle est placé le réservoir T d'un thermomètre. De cette façon, l'étalon presque entier et le réservoir du thermomètre sont entourés par une même masse de cuivre, et l'on est assuré d'avoir une température uniforme.

Avant toute mesure, il faut régler l'axe de l'étalon d'acier. Pour cela, nous fixons à l'étalon, près de l'extrémité G', une petite glace argentée I (non représentée sur la figure) que l'on va disposer normalement à son axe. L'étalon étant posé sur deux supports en forme d'X, ce premier résultat sera obtenu si, en faisant rouler le cylindre sur ses supports, la direction de I ne change pas, ce dont on s'assure par autocollimation. Cela fait, l'étalon est mis dans son enveloppe de cuivre; la glace I couvre une faible partie du trou B. Il ne reste plus qu'à orienter l'étalon, en modifiant la longueur et les points d'attache des fils de suspension, jusqu'à ce que la glace I soit parallèle à G, ce dont on s'assure par la méthode des images multiples.

Passons à la mesure proprement dite. On a pris successivement sur l'interféromètre, le cinquième, le tiers et la moitié de l'épaisseur à mesurer. La *fig.* 4 indique le

Fig. 4.

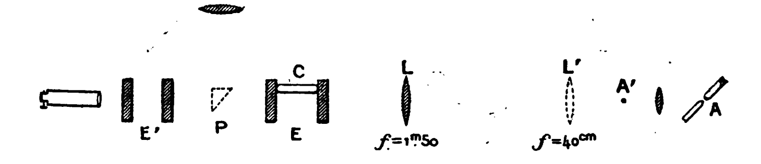



schéma du dispositif employé. E représente les deux glaces parallèles tangentes à l'étalon d'acier C; E' est l'interféromètre. Cet ensemble est porté par la même planchette, suspendue sur caoutchouc. E est susceptible d'un mouvement d'orientation d'ensemble par rapport à E'.

Le tout peut être traversé par le faisceau d'un arc électrique A, dont une image réelle est projetée en A'. Ce point est placé au foyer de la lentille L($f = 1^m,50$); on a ainsi un faisceau à peu près parallèle. Pour les réglages

par images multiples, un très petit trou est placé en A'. Enfin, lorsqu'on veut un faisceau non parallèle, on interpose une lentille en L' ($f = 0^m,40$).

On se sert suivant les cas de deux lunettes, l'une visant à l'infini, l'autre à distance finie. La première est munie d'un oculaire micrométrique, qui a été étalonné en valeurs angulaires au moyen du grand cercle de Brunner de la Faculté des Sciences de Marseille.

L'ordre des opérations est le suivant :

Tout étant en place, on amène les lames de l'interféromètre à la distance $\frac{E}{5} = 23^{mm},2$ en se servant de l'échelle divisée portée par le patin mobile. On fait un réglage approché, aussi exact que possible, des glaces E et des glaces E', par la méthode des images multiples (trou en A', lunette visant à l'infini). On laisse un petit angle (environ 12') entre les deux systèmes E, E'. On cherche alors le système de franges de superposition (lentille en L', trou enlevé, lunette visant à l'infini), en faisant varier lentement l'épaisseur de l'interféromètre.

Une fois ces franges trouvées, il faut parachever les réglages. Pour l'interféromètre, on se sert des anneaux en lumière monochromatique; pour l'étalon E, on utilise les franges de superposition, selon la méthode exposée plus haut. On annule l'angle de E et de E' (images multiples); on s'assure que la lumière est bien normale en constatant que le trou A' coïncide avec son image réfléchie; on supprime ce trou pour avoir plus de lumière; enfin, on substitue à la lunette visant à l'infini celle qui vise à distance finie. On voit alors un système de franges rectilignes, d'autant plus serrées que E est plus mal réglé. On agit sur ce réglage de manière à remplacer ces franges par une teinte plate.

On va repasser aux franges de superposition à l'infini; mais, pour cela, il faut redonner un petit angle connu au système E par rapport à E'. On utilise encore une fois

les images multiples, et l'on mesure au moyen du micromètre la distance de l'image directe à l'une des images réfléchies. Nous employons un angle de 3′ environ. On amène en même temps la croisée des fils sur l'image directe de A′, c'est-à-dire sur la normale à E.

Le trou A′ enlevé, et la lentille remise, on observe le franges de superposition. En modifiant légèrement l'épaisseur de l'interféromètre, on amène la frange blanche à passer par la croisée des fils du réticule. On a alors :

$$E = 5E'\left(1 + \frac{\alpha^2}{2}\right).$$

Il n'y a plus qu'à mesurer E′. On envoie, pour cela, le faisceau du tube à cadmium T au moyen du prisme P. On mesure le diamètre du premier anneau vert, et l'on fait les observations de coïncidences nécessaires pour la détermination du numéro de l'anneau observé.

On a répété les mêmes observations en prenant $E' = \frac{E}{3}$, puis $E' = \frac{E}{2}$. L'observation au tiers n'aurait pas été nécessaire.

On aurait pu, à la rigueur, terminer par une observation sur l'épaisseur E elle-même, au moyen de la raie rouge du cadmium. On n'a pas jugé que cela fût utile; la précision des mesures est limitée uniquement par les petites imperfections de taille de l'étalon. On n'aurait rien gagné en augmentant la précision, déjà plus que suffisante, des mesures optiques.

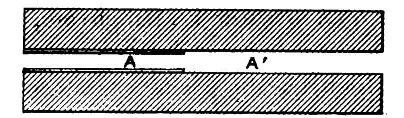
Il va sans dire que dans le calcul définitif de la longueur il faut tenir compte de la variation de la longueur d'onde avec la température et la pression, ainsi que la dilatation de l'étalon. Celle-ci a été étudiée sur le même acier au Bureau international des Poids et Mesures.

*Correction due à l'épaisseur de l'argent et au changement de phase par réflexion.* — Au point de contact entre le bout sphérique et la surface plane de verre, celle-ci

a été désargentée. On a pu s'assurer du contact à l'inspection des anneaux de Newton. D'autre part, l'épaisseur que l'on mesure est la distance entre les *surfaces optiques* du verre argenté. Or cette surface optique est un peu en avant du verre; l'épaisseur mesurée est donc un peu trop petite.

Pour déterminer cette correction, on a fait une lame mince d'air entre les deux surfaces de verre argenté, après avoir enlevé l'argent sur deux régions correspondantes des lames (*fig.* 5). On a ainsi en A une lame

Fig. 5.




mince d'air à faces argentées, et en A' une lame à faces de verre. En tout point de la ligne de séparation, la différence des épaisseurs optiques des deux lames représente la correction cherchée. L'appareil étant traversé par un faisceau de lumière monochromatique, on obtient, en A et A', deux systèmes de franges, que l'on dispose perpendiculaires à la surface de séparation. Il y a entre ces deux systèmes un léger déboîtement, qu'il suffit de mesurer. Comme les franges par transmission en A' sont très peu nettes, on préfère observer dans cette région les franges par réflexion, en prenant les franges sombres, tandis que l'on prend les franges brillantes en A. On s'est servi, comme source de lumière, de la radiation verte de l'arc au mercure dans le vide.

On a trouvé la lame A optiquement plus mince que A' de $0^{\mu},06$. A vrai dire, l'observation précédente ne suffit pas à fixer le sens de l'écart; les franges A sont déboîtées sur les franges A' de 0,22 frange dans le sens des numéros d'ordre croissants. Cela peut correspondre

à $e' - e = 0^{\mu},06 + k\frac{\lambda}{2}$ ou à $e - e' = 0^{\mu},21 + k\frac{\lambda}{2}$,
$k$ étant un entier. En réalité, c'est bien dans le sens et avec la valeur indiquée que la différence a lieu. Cela résulte : 1° d'expériences antérieures, faites sur des argentures d'épaisseurs croissantes à partir de zéro; des argentures infiniment minces ne pouvant produire qu'un déboîtement infiniment petit, on est fixé pour celles-là sur le sens et la grandeur du déplacement; il en est de même, par continuité, pour toutes les autres argentures; 2° d'une expérience directe, dans laquelle on a observé une coïncidence de franges produites par deux radiations, à la fois dans la lame A et dans la lame A'. On connaît ainsi, sans aucune hypothèse, deux franges de même numéro, et l'on détermine sans aucune ambiguïté le sens et la grandeur du déplacement.

*Déformations*. — Dans toutes les mesures, les plans tangents étaient appliqués contre les bouts sphériques de l'étalon avec une force de $204^{gr}$. Cette force a pour effet de déformer légèrement les deux surfaces dans la région où a lieu le contact. De ce fait, la longueur trouvée est trop petite. Pour trouver directement la longueur de l'étalon non déformé, il faudrait opérer avec une pression nulle, opération impossible, car on ne serait jamais sûr que le contact ait réellement lieu. Mais supposons que l'on répète la mesure pour diverses valeurs de la pression. On pourra construire la courbe de la longueur apparente en fonction de cette force, et par une légère extrapolation trouver cette longueur pour une pression nulle.

Au lieu de reprendre les mesures absolues pour diverses valeurs de la pression, il est évidemment plus simple de mesurer seulement les *variations* apparentes de longueur lorsque la pression varie, ce qui permet d'employer des franges de lame mince. On a opéré de la façon suivante :

Près d'un des bouts de l'étalon, et normalement à son axe, on a fixé, au moyen d'un collier, une lame de verre argentée sur sa face $\alpha$ adjacente au plan tangent G'. Entre $\alpha$ et la surface du plan tangent existe une couche d'air qui s'amincit à mesure que l'on accroît la pression, et qui donne en lumière monochromatique un système de franges par transmission. Si l'on a soin de maintenir toujours aux franges la même direction et le même écartement, il suffit d'étudier les variations d'épaisseur de cette lame, c'est-à-dire les déplacements de l'une des franges du système par rapport à un repère fixe. Sur l'argenture de $\alpha$ on a tracé une ligne de repère qui passe par le point de contact du bout sphérique et du plan tangent. Au moyen des organes de réglage de G', on rend les franges parallèles à cette ligne, et on leur donne un écartement choisi d'avance. On pointe alors la ligne de repère par rapport aux deux franges voisines. On recommence pour une série de pressions différentes. La condition de constance de l'écartement des franges ne serait même pas nécessaire si la ligne de repère passait exactement par le point de contact; il suffit donc que cette condition soit à peu près réalisée.

La pression a varié entre $41^{gr}$ et $408^{gr}$. Le Tableau suivant donne les résultats obtenus. Dans la première colonne sont les valeurs de la pression; dans la seconde, les épaisseurs de la lame mince AB, exprimées en franges vertes de la raie verte du mercure, valeurs qui ne sont exactes qu'à un entier près, qu'il est inutile de connaître. Au moyen de ces nombres on a tracé la courbe et fait l'extrapolation dont on a parlé plus haut; on en a déduit les nombres de la troisième colonne, valeurs de la déformation à partir de la pression nulle. La dernière colonne donne les valeurs de cette même déformation, calculées par la formule de Hertz, en admettant les valeurs 19500 et 7000 pour les modules d'élasticité de l'acier et du verre,

et 0,25 pour le coefficient de Poisson relatif à ces deux corps. La concordance avec les nombres observés est complète :

| Pression. | Épaisseur de la lame mince exprimée en franges. | Déformation | Déformation calculée. |
|---|---|---|---|
| gr | | μ | μ |
| 41 | 1,91 | 0,079 | 0,081 |
| 102 | 1,60 | 0,164 | 0,150 |
| 204 | 1,31 | 0,242 | 0,236 |
| 306 | 1,05 | 0,315 | 0,310 |
| 408 | 0,92 | 0,350 | 0,376 |

Les mesures absolues ayant été faites avec une force de $204^{gr}$, la déformation est de $0^{\mu},24$ à chaque bout, ce qui fait une correction totale de $0^{\mu},48$.

*Résumé des mesures sur l'étalon* 116 — (1).

| Rapport $\frac{E'}{E}$. | Longueur trouvée réduite à 0°. |
|---|---|
| | μ |
| 5 | 115999,17 |
| 2 | 115998,93 |
| | 98 |
| | 01 |
| | 07 |
| Moyenne | 115999,00 |

L'expérience faite avec le rapport 5 ne sert que d'intermédiaire et ne doit pas entrer dans la moyenne ; on remarquera toutefois que le nombre qu'elle donne n'est erroné que de $0^{\mu},17$.

Au nombre précédent il faut ajouter les deux corrections indiquées plus haut, ce qui porte à $115999^{\mu},54$ la longueur à 0° de l'étalon non déformé.

### IV. — Étalons de quartz, taillés par M. Jobin.

Ces étalons ont la forme de cylindres, de $12^{mm}$ de diamètre, terminés par deux faces planes et parallèles, dont la distance définit la longueur de l'étalon. Cette épaisseur est voisine de $7^{mm}$.

Les surfaces terminales étant planes, on y accédera par la méthode purement optique. D'autre part, la longueur à mesurer étant petite, il est inutile d'en prendre une fraction.

Le solide étant placé entre les surfaces planes de l'interféromètre, il suffit de mesurer l'épaisseur E de cet appareil, et la somme $e' + e''$ des deux petites épaisseurs d'air qui restent entre ses faces et celles du quartz. Dans nos anciennes méthodes, nous mesurions séparément les deux épaisseurs $e'$ et $e''$ au moyen de lames étalons. Nous allons décrire une méthode qui donne directement la somme $e' + e''$, toujours par comparaison avec une lame étalon.

Supposons qu'un faisceau de lumière blanche traverse successivement trois lames minces à faces argentées. Si entre les trois épaisseurs $e$, $e'$, $e''$ existe une relation de la forme

$$pe = p'e' + p''e'', \tag{1}$$

$p$, $p'$, $p''$ étant des entiers que l'on peut supposer premiers entre eux, on obtiendra un système de franges, dû à l'interférence des deux faisceaux suivants : le premier s'est réfléchi $2p$ fois dans $e$, et a traversé directement $e'$ et $e''$; le second a traversé directement $e$, et s'est réfléchi $2p'$ fois dans $e'$ et $2p''$ fois dans $e''$. La frange centrale blanche est définie par l'équation (1).

La théorie complète de ces franges est identique à celle des franges de superposition dans le cas où il n'y a que deux lames [1], et conduit aux résultats suivants : Soient $r$, $r'$, $r''$ les pouvoirs réflecteurs des argentures des trois lames. Le système de franges aura le même aspect que celui que donnerait une simple lame mince de pouvoir réflecteur $R = r^p r'^{p'} r''^{p''}$. Si $r = r' = r''$, cette relation devient $R = r^{p+p'+p''}$.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XII; 1897.

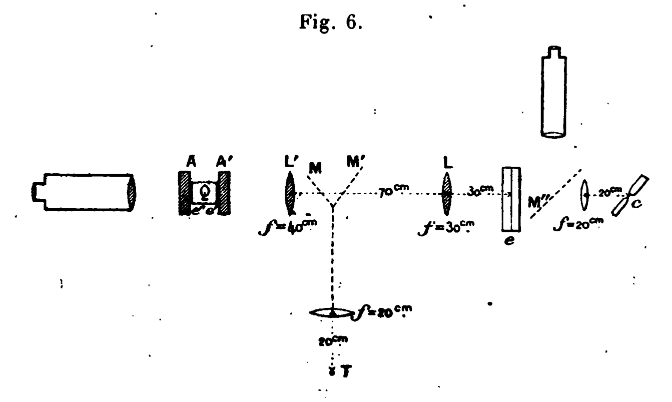
Il est d'ailleurs facile de généraliser ces résultats pour un nombre quelconque de lames minces.

Les conditions de netteté parfaite de ces franges sont les mêmes que dans le cas de deux lames : chacune des lames minces devra être traversée normalement par un faisceau de rayons parallèles; dans le plan d'observation devront se projeter les images de toutes les lames. Ceci conduit à faire traverser la première lame par un faisceau parallèle, et projeter l'image de chaque lame sur la suivante au moyen d'un système afocal, qui ne détruit pas le parallélisme des rayons. Si deux des lames sont assez voisines, on peut se dispenser de projeter l'une sur l'autre, surtout si chacune d'elles est d'épaisseur presque uniforme, et si le faisceau est bien parallèle.

Les franges que nous avons utilisées sont celles de trois lames, avec $p = p' = p''$, c'est-à-dire $e = e' + e''$; $e'$ et $e''$ sont les deux épaisseurs d'air dont on veut avoir la somme, $e$ est la lame étalon. Il suffit de repérer la frange blanche, et d'étalonner la lame pour avoir directement la somme cherchée.

*Disposition de l'expérience.* — Le quartz Q (*fig.* 6),

Fig. 6.




dont les faces sont argentées, est disposé entre les faces A, A'

de l'interféromètre, au moyen d'une pièce métallique qui permet tous les réglages en orientation et en distance. On peut envoyer à travers ce système un faisceau parallèle de lumière blanche, provenant de l'arc électrique C. Ce faisceau traverse d'abord une lame étalon $e$, dont l'image est projetée, au moyen du système afocal LL', sur l'interféromètre. Comme il est impossible de projeter l'image de $e'$ sur $e''$, on se contente de projeter l'image de la lame étalon à peu près au milieu de l'intervalle $e'e''$. C'est cette image que l'on vise, au moyen d'une loupe, pour observer les franges de superposition.

D'autre part, l'interféromètre peut être traversé par le faisceau d'un tube à cadmium T, grâce au miroir mobile M.

Avant tout, il faut trouver les franges de superposition, sans les confondre avec un des nombreux autres systèmes que donnent trois lames superposées. Il est commode de se servir d'un aspect caractéristique, que l'on obtient lorsque les trois épaisseurs $e$, $e'$, $e''$ sont telles que $e = 2e' = 2e''$. Supposons verticales les lignes d'égale épaisseur de la lame étalon, l'interféromètre parfaitement réglé, et le quartz très légèrement oblique par rapport aux faces de l'interféromètre, de sorte que les lignes d'égale épaisseur des lames minces $e'$ et $e''$ soient horizontales. On aura à la fois quatre systèmes de franges : un horizontal, correspondant à $e' = e''$ ; deux systèmes, également inclinés en sens inverses, correspondant à $e = e'$ et $e = e''$ ; enfin un système vertical défini par $e = e' + e''$. Les quatre franges blanches se coupent au même point. C'est le dernier système qui est seul utile, et il est bon de faire disparaître les autres ; il suffit pour cela de déplacer très légèrement le quartz, ce qui ne modifie nullement le système de franges verticales, puisque la somme $e' + e''$ n'est pas modifiée. Il est bon de faire ce déplacement de telle manière que les lames $e'$ et $e''$ deviennent d'épaisseurs sensiblement uniformes.

Ces franges étant trouvées, l'ordre d'une expérience est celui-ci : L'interféromètre étant traversé par le faisceau du cadmium, on règle parfaitement le parallélisme de ses faces. On envoie alors le faisceau de lumière blanche, et l'on observe à la loupe les franges de superposition. On amène la frange blanche sur un repère de la lame étalon, en agissant sur la position de la face A′, ce qui modifie un peu l'épaisseur $e'$, et par suite fait courir les franges. Immédiatement, on revient à la lumière du cadmium ; on mesure le diamètre du premier anneau, et l'on fait les observations de coïncidences nécessaires pour déterminer son numéro d'ordre. Pendant ce temps, un autre observateur étalonne la lame étalon, au moyen du faisceau parallèle envoyé par le tube à cadmium, par réflexions sur les miroirs M′ et M″ (lentille L enlevée).

Il était nécessaire d'avoir d'avance une valeur approchée de l'épaisseur cherchée. On l'a obtenue par une mesure au sphéromètre Brunner, par comparaison avec des étalons mesurés autrefois par M. Macé de Lépinay.

## SUR LA DÉTERMINATION DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU TUNGSTÈNE ET DU MOLYBDÈNE ;

PAR MM. ED. DEFACQZ ET M. GUICHARD.

### I. — CHALEUR SPÉCIFIQUE DU TUNGSTÈNE.

*Historique.* — La détermination de la chaleur spécifique du tungstène a été faite par Regnault à deux époques différentes, en 1840 et en 1861.

Dans une première série d'expériences, Regnault (¹)

(¹) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. LXXIII ; 1840.

employa comme échantillon un métal qu'il avait obtenu en réduisant l'acide tungstique par l'hydrogène; mais, à cause de son état pulvérulent et de sa réduction incomplète, il le réchauffe dans un creuset brasqué, « malheureusement, dit-il, le métal est alors carburé, de sorte que sa chaleur spécifique doit être un peu forte ». Ce savant indique comme valeur moyenne entre 10° et 100° :

$$C = 0,03636.$$

Dans une deuxième série d'expériences ([1]), le métal était préparé en réduisant l'acide tungstique par l'hydrogène à une température très élevée et longtemps soutenue; ce tungstène est cristallin, mais pulvérulent; la chaleur spécifique moyenne est alors :

$$C = 0,03342.$$

Le métal sur lequel avait opéré Regnault étant pulvérulent et sa composition n'ayant pas été indiquée nous avons pensé renouveler ses expériences sur un métal fondu et de composition connue.

M. Moissan a bien voulu mettre à notre disposition un échantillon de tungstène fondu et exempt de carbone, que l'on avait préparé en réduisant au four électrique l'acide tungstique par le charbon, et en affinant la fonte obtenue. Cet échantillon correspond à la composition suivante :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Tu ......... | 99,81 pour 100 | 99,87 pour 100 |

C'est sur lui que nous avons déterminé à nouveau sa chaleur spécifique.

([1]) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII; 1861.

*Détermination de la chaleur spécifique.* — Nous avons entrepris trois séries d'expériences : la première vers 100°; la deuxième vers 260°; la troisième vers 430°.

Nous nous sommes servis d'un calorimètre Berthelot; les variations de température nous étaient données par un thermomètre Baudin au $\frac{1}{50}$ dont nous avons vérifié le zéro ainsi que celui de tous les thermomètres que nous avons employés; les corrections nécessaires ont été exécutées. Nous nous sommes placés dans des conditions telles que les variations de température soient voisines de 2° et nous nous sommes arrangés de manière que la température initiale de l'eau du calorimètre soit inférieure de 1° à celle de l'enceinte; la température finale était, par conséquent, toujours supérieure d'environ 1°. Dans ces conditions, les températures initiale et finale du calorimètre restaient stationnaires pendant plusieurs minutes et il n'y a pas lieu de faire les corrections dues au rayonnement.

Dans la première série d'expériences, le métal était porté au voisinage de 100° dans une étuve à vapeur d'eau.

Dans les deuxième et troisième séries (vers 260° et vers 430°) nous avons employé le dispositif suivant : le métal était chauffé dans un four électrique à résistance disposé de manière que le tube central soit vertical; la nacelle y était suspendue et pouvait être rapidement descendue dans le calorimètre; ce dernier était amené au-dessous du four et éloigné immédiatement après la chute. Nous avons vérifié que le rayonnement de ce four était négligeable.

La température dans l'intérieur du tube était constante sur la longueur occupée par le métal, ainsi que nous nous en étions préalablement assurés; elle nous était donnée par un thermomètre à mercure marquant jusqu'à 460°.

Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le Tableau suivant :

| | Températures initiales. | Poids du métal. | Chaleur spécifique. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|
| 93° | 95°......... | 128gr,100 | 0,0345 | 0,0340 |
| | 95......... | 128,100 | 0,0342 | |
| | 89......... | 128,100 | 0,0331 | |
| | 93,5......... | 128,100 | 0,0345 | |
| 258 | 258......... | 65,175 | 0,0370 | 0,0366 |
| | 258......... | 65,175 | 0,0362 | |
| | 258......... | 65,175 | 0,0368 | |
| 423 | 430......... | 33,535 | 0,0382 | 0,0375 |
| | 402......... | 33,535 | 0,0370 | |
| | 439......... | 33,535 | 0,0375 | |

Les moyennes des trois séries de détermination sont donc :

$$C_{15}^{93} = 0,0340; \quad C_{15}^{258} = 0,0366; \quad C_{15}^{423} = 0,0375.$$

Les quantités de chaleur nécessaires pour élever la température de $1^{gr}$ de tungstène de 15° à $t^o$ sont :

$$Q_{15}^{93} = 0,0340 \times 78 = 2,652,$$
$$Q_{15}^{258} = 0,0366 \times 243 = 8,893,$$
$$Q_{15}^{423} = 0,0375 \times 408 = 15,30.$$

Si l'on représente la quantité de chaleur nécessaire pour faire varier la température de $1^{gr}$ de tungstène de 15° à $t^o$ par la formule

$$(1) \qquad Q = at + bt^2 + ct^3, \qquad t = T - 15^o$$

les coefficients sont déterminés par les trois expériences

$$Q_1 = at_1 + bt_1^2 + ct_1^3,$$
$$Q_2 = at_2 + bt_2^2 + ct_2^3,$$
$$Q_3 = at_3 + bt_3^2 + ct_3^3$$

dans lesquelles

$$Q_1 = 2,652 \quad \text{et} \quad t_1 = 78^\circ,$$
$$Q_2 = 8,893 \quad \text{et} \quad t_2 = 243,$$
$$Q_3 = 15,300 \quad \text{et} \quad t_3 = 408.$$

On admet qu'une quatrième expérience faite entre 15° et $t_4$ donnerait une quantité $Q_4$ suffisamment voisine de celle qu'on peut calculer au moyen de la formule (1).

Cette formule admise, la chaleur spécifique à $t^\circ$ est

$$C_t = \frac{dQ}{dt} = a + 2bt + 3ct^2.$$

Tous calculs faits, les températures étant comptées à partir de 15°, on trouve :

$$Q = 10^{-10}(321\,829\,750\,t + 257\,208\,t^2 - 311,0036\,t^3)$$
$$C_t = 10^{-10}(321\,829\,750 + 514\,416\,t - 933,0108\,t^2).$$

En comptant à partir de 0°, $t = T - 15^\circ$ :

$$C_T = 10^{-10}(313\,903\,582,57 + 516\,282,0216\,T - 933,0108\,T^2).$$

La chaleur spécifique du tungstène est un peu plus élevée que celle indiquée par Regnault; elle varie avec la température.

II. — Chaleur spécifique du molybdène.

Les expériences de Regnault sur la chaleur spécifique du molybdène ont été effectuées sur un métal carburé préparé par réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène et aggloméré à la forge dans un creuset brasqué. Regnault (1) donne comme moyenne de deux déterminations faites entre 0° et 100° : 0,07218.

Nous avons repris la détermination de la chaleur spé-

(1) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 5.

cifique du molybdène sur un métal fondu affiné préparé par la méthode de M. Moissan au four électrique; il renferme :

| | |
|---|---|
| Molybdène | 99,78 |
| Carbone | néant |
| Scories | 0,17 |

*Détermination de la chaleur spécifique.* — Les expériences ont été faites dans les mêmes conditions que celles qui sont relatives au tungstène; les nombres obtenus ne montrent pas un accroissement de la chaleur spécifique avec la température aussi net que pour le tungstène.

Nous résumons les déterminations effectuées dans le Tableau suivant :

| Températures initiales. | Poids de métal. | Chaleur spécifique. |
|---|---|---|
| ° | gr | |
| 93,25 | 134,280 | 0,072 |
| 93,75 | 134,280 | 0,070 |
| 85 | 134,280 | 0,075 |
| 246,5 | 30,160 | 0,073 |
| 281 | 30,160 | 0,074 |
| 436 | 30,160 | 0,076 |
| 444 | 30,160 | 0,072 |
| (Regnault) 100 | 65,83 | 0,07218 |

La chaleur spécifique du molybdène pur fondu que nous avons déterminée paraît donc un peu supérieure à celle indiquée par Regnault.

## *ERRATA.*

7ᵉ Série, tome XXIII, août 1901.

Mémoire de M. *Berthelot*, Sur la spectroscopie des gaz :

Page 450, 7ᵉ ligne en remontant : *au lieu de*

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 90 à 100 | 0,5983 à 0,5840 | 0,143 |
| *lisez* | 90 à 110 | 0,5983 à 0,5806 | 0,088 |

*Le Gérant :* GAUTHIER-VILLARS.

# RECHERCHES SUR L'EFFET MAGNÉTIQUE DE LA CONVECTION ÉLECTRIQUE;

PAR M. CRÉMIEU.

---

Le résultat négatif des expériences précédemment décrites ([1]) m'a amené à étudier de plus près les expériences directes. Celles-ci m'ont semblé présenter un grand nombre de causes d'erreur; j'ai donc entrepris de les refaire.

J'en donnerai d'abord une description et une critique sommaire.

*Premières expériences de M. Rowland.* — Les premières expériences de M. Rowland furent faites à Berlin, en 1879, au laboratoire d'Helmholtz.

Quelque temps avant, Helmholtz avait cherché sans succès à mettre en évidence les forces électromotrices induites par un circuit ouvert ([2]). Le premier Rapport sur les expériences de M. Rowland fut rédigé par Helmholtz ([3]). M. Rowland fit ensuite un Rapport personnel ([4]) auquel je me suis reporté pour ce qui suit.

L'appareil de M. Rowland se composait d'un disque d'ébonite de $21^{cm}$ de diamètre, de $5^{mm}$ d'épaisseur, tournant autour d'un axe vertical avec une vitesse de 61 tours par seconde.

Ce disque, doré sur ses deux faces, la dorure ne venant pas jusqu'à l'axe, tournait entre deux plateaux de verre de $24^{cm}$ de diamètre, dorés sur la face qui regardait le disque et distants du disque de $6^{mm}$.

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXIV, p. 85; septembre 1901.

([2]) *Pogg. Ann.*, t. CLVIII, p. 87; 1876.

([3]) *Pogg. Ann.*, t. CLVIII, p. 487.

([4]) *American Journal of Sciences*, Vol. XV, p. 30; 1878.

Le disque était chargé par des pointes reliées à une batterie de bouteilles de Leyde, dont on mesurait le potentiel avant et après l'expérience par la distance explosive. Le potentiel moyen du disque était supposé égal à la moyenne de ces deux mesures.

Un système astatique, composé de deux aiguilles aimantées longues de $15^{mm}$ collées sur un fil d'aluminium de $18^{cm}$ de longueur, était suspendu par un fil très fin, de façon que l'aiguille inférieure, protégée par une boîte de laiton de tout effet électrostatique, fût perpendiculaire au rayon du disque. La distance au plan du disque était de $2^{cm}$ et sa distance au centre variait, suivant les expériences, de $9^{cm}$ à $7^{cm},6$.

Un aimant directeur permettait d'orienter le système.

En faisant tourner le disque chargé on devait obtenir une déviation permanente, et cette déviation devait se produire en sens inverse si, laissant tourner le disque, on changeait le sens de la charge.

Après avoir éliminé, par des précautions nombreuses, les perturbations, attribuées au *magnétisme de rotation,* de l'axe d'acier du disque au repos, M. Rowland parvint à obtenir des déviations de $7^{mm}$ à $8^{mm}$, se produisant dans le sens voulu, et paraissant s'accorder assez bien avec les prévisions du calcul. Toutefois l'effet de l'axe ne put être éliminé complètement.

Le potentiel de charge étant de 10000 volts et la densité superficielle de 4, 5 C.G.S. environ, l'intensité des courants de convection réalisés était de l'ordre de $10^{-5}$ ampère.

Ce n'est cependant pas sans de très grandes difficultés que la déviation fut obtenue. « Dans les premières expériences, dit M. Rowland, on n'observa aucun effet autre qu'une déviation qui se renversait avec la direction du mouvement. On finit par trouver que la cause de cette déviation était due au magnétisme de rotation de l'axe. On la diminua considérablement en réduisant à $9^{mm}$ le

diamètre de cet axe. En rendant alors l'aiguille plus sensible et en prenant plusieurs autres précautions, un effet visible de plusieurs millimètres fut observé quand on renversait l'électrisation ; cet effet se distinguait de l'effet du magnétisme de rotation en maintenant le mouvement constant et renversant l'électrisation. Comme l'effet dû au magnétisme de rotation était plusieurs fois égal à celui dû au mouvement de l'électricité, et comme l'aiguille était extrêmement sensible, les résultats numériques furent très difficiles à obtenir et c'est seulement après des semaines d'essais que des résultats suffisamment exacts purent être obtenus. Mais une fois obtenu, l'effet qualitatif ne fit jamais défaut. Dans des centaines d'observations s'étendant sur plusieurs semaines, l'aiguille répondit toujours à un changement d'électrisation du disque. »

On peut faire à ces expériences l'objection suivante :

Les déviations obtenues, tout en se produisant dans le sens voulu, sont très faibles. M. Rowland lui-même dit que l'effet qualitatif n'a jamais manqué, mais il ne dit pas combien de fois il y a eu accord entre le calcul et l'effet quantitatif.

Or, avec la sensibilité de son appareil (1° pour une force de $3 \times 10^{-7}$) il est matériellement impossible d'obtenir un zéro fixe. Tous ceux qui se sont servis du galvanomètre ont pu constater que ce zéro varie de plusieurs divisions dans le cours d'une expérience. Cette variation peut atteindre facilement la valeur moyenne des effets observés par M. Rowland. Pour avoir une certitude, il aurait fallu que les déviations calculées fussent d'un ordre bien supérieur à celui des déviations habituelles d'un système astatique sensible laissé à lui-même.

De plus, aucune précaution spéciale ne semble avoir été prise pour s'assurer que l'ébonite laissée nue entre l'axe et la dorure suffisait à isoler la dorure de l'axe.

Pour des potentiels de 10000 volts l'ébonite ne suffit pas en général à donner un isolement parfait. Il faut très

fréquemment en racler la surface, la laver à l'eau pour dissoudre l'acide sulfurique qui a pu se former au contact de l'air. D'ailleurs un peu de poussière et quelques jours d'exposition à l'air suffisent pour que l'isolement ait à nouveau disparu.

D'autre part, la valeur du potentiel de charge du disque était déduite d'une distance explosive et, par conséquent, inexactement connue. De plus, le disque se chargeait à l'aide de pointes situées à $\frac{1}{3}$ de millimètre de sa surface; il prenait donc un potentiel sensiblement plus faible que celui de la source. Dans les calculs on n'a pas tenu compte de ces faits.

*Expériences de M. Lecher* (¹). — Voici textuellement le Rapport fait au sujet de ces expériences :

« Le Dr Lecher parle d'abord des expériences de M. Rowland. Dans les expériences de ce savant, le disque électrisé tournait horizontalement, et l'aiguille aimantée se trouvait placée perpendiculairement au rayon du disque : dans les expériences actuelles, le disque était dans un plan vertical, tournant autour d'un axe horizontal; l'aiguille aimantée était placée parallèlement au plan du disque, suspendue près de son centre. L'aiguille était séparée du disque par un tube de verre entouré d'une enveloppe métallique reliée au sol.

» On a employé des disques en laiton, puis en carton graphité, puis en ébonite, de manière à être isolés de l'axe d'acier. La charge se faisait avec un petit balai métallique; un commutateur spécial relié à une machine de Holtz permettait d'en inverser le signe.

» Le diamètre du disque était de $0^m,22$, le potentiel de 5000 volts environ.

» La vitesse de rotation était très grande. Le nombre minimum de tours atteignait 200 par seconde. L'aiguille ai-

(¹) *Loc. cit.*, p. 1.

mantée, rendue très astatique, s'observait à l'aide d'un miroir.

» Or la charge électrique du disque semble, dans ces recherches, ne produire aucun effet au repos ou en mouvement. »

Cette description est trop sommaire pour qu'on puisse se rendre compte de la valeur du résultat.

*Expériences de M. Himstedt.* — Pour décider entre les conclusions contradictoires de M. Rowland et de M. Lecher, M. Himstedt a d'abord repris les expériences telles que M. Rowland les avait faites, mais avec une vitesse plus grande : 120 tours par seconde.

L'élongation double (obtenue en renversant le signe de la charge électrique) était de $53^{mm}$ sur une échelle placée à $3^{m}$, le disque étant chargé à 15000 volts environ.

M. Himstedt n'avait pu trouver d'ébonite non magnétique, et, d'autre part, les courants induits dans la dorure ou l'argenture lui donnaient, au moindre changement de vitesse, des déviations plus grandes que celles dues à la convection.

Il avait par suite employé un disque de verre dépoli et recouvert de graphite sur ses bords.

M. Himstedt fit ensuite construire un appareil plus complet.

Il se composait de deux disques de verre de $0^{m},20$ de diamètre, tournant dans un plan vertical autour d'un même axe. Ces disques pouvaient d'ailleurs tourner dans le même sens ou en sens inverse. Ils étaient recouverts de graphite sur une couronne périphérique de $0^{m},03$ de largeur. Ces disques tournaient devant des plateaux de verre fixes recouverts d'étain sur la face regardant le disque : l'étain était relié au sol.

Le système astatique était fait de deux aiguilles aimantées, collées sur une feuille de mica de $35^{mm}$ de longueur. Il était entouré d'une enveloppe métallique reliée au sol

et suspendue entre les deux disques tournant de façon qu'une des aiguilles fût juste au-dessus des couronnes graphitées, et l'autre juste en dessous. De cette façon, l'effet des couronnes s'ajoutait sur le système astatique.

D'ailleurs, toutes les précautions étaient prises pour éviter que les trépidations dues aux disques tournants ne pussent se transmettre au système.

Le potentiel du disque était mesuré à l'aide d'un électromètre d'Edelmann, et la charge fournie par une batterie de onze grandes bouteilles de Leyde en relation continue avec une petite machine à influence.

La sensibilité du système astatique n'était pas très grande, mais M. Himstedt ne donne aucune indication sur sa valeur.

Les déviations obtenues avec cet appareil étaient nulles pour le disque au repos et très grandes pour le disque en mouvement. La valeur des impulsions obtenues pour l'inversion de la charge atteignait $100^{mm}$ à $1^{m}$ de distance pour un potentiel de 4100 volts et une vitesse de 117 tours par seconde.

L'auteur a vérifié que la grandeur des impulsions est proportionnelle à la vitesse de rotation et au potentiel de charge.

Toutefois cette proportionnalité cesse quand le potentiel dépasse une certaine valeur (4500 volts).

M. Himstedt n'a pu en trouver la cause et l'attribue à ce que « à partir d'une certaine valeur de la densité électrique, l'électricité n'adhère plus complètement à son support pondérable ».

On a vérifié dans ces expériences que les deux disques, chargés au même potentiel et tournant en sens inverse, annulaient sensiblement leurs effets magnétiques sur le système astatique.

C'est là la seule partie un peu probante de ces expériences.

Tout le reste n'a guère de valeur, parce que M. Himstedt s'est attaché « à rechercher une grande sensibilité sans s'inquiéter d'arranger son appareil de façon à pouvoir calculer les résultats attendus ».

Tout ce que nous savons sur le système astatique, c'est qu'il n'était pas particulièrement sensible.

J'ai employé, pour des expériences décrites plus loin, les systèmes astatiques les plus sensibles qu'on puisse construire. Avec les sensibilités maxima, je n'ai pu mettre en évidence, avec certitude, que des courants de $5 \times 10^{-5}$ ampères circulant dans une seule spire placée à $3^{cm}$ de l'aiguille inférieure du système. Celui-ci portait un miroir de $4^{m}$ de rayon qui donnait sur une échelle un déplacement de $18^{mm}$ à $20^{mm}$. A $1^{m}$ on aurait eu, par conséquent, environ $5^{mm}$, et cette déviation est justement de l'ordre de grandeur des changements du zéro continuels d'un système magnétique sensible.

Or, en calculant approximativement et par excès, d'après la figure annexée au Mémoire de M. Himstedt et les quelques chiffres qu'il indique, l'intensité des courants de convection qu'il réalisait, j'ai trouvé qu'ils variaient entre $5 \times 10^{-5}$ et $10^{-5}$ ampères. Je ne crois pas que le système magnétique de M. Himstedt pouvait donner, pour de pareils courants, des impulsions de $40^{mm}$ à $100^{mm}$ à $1^{m}$ de distance ; celles-ci étaient probablement dues à une autre cause.

D'autre part, aucune précaution spéciale n'était prise pour isoler la couche graphitée, et l'on sait à quel point le verre est conducteur pour de hauts potentiels. D'où incertitude sur la charge du disque.

Enfin, M. Himstedt observait les élongations et il ne parle pas de déviations permanentes. C'était cependant ces dernières qui étaient intéressantes.

Ces expériences ne réalisent donc pas un progrès réel sur celles de M. Rowland.

*Secondes expériences de MM. Rowland et Hutchinson* ([1]). — Cette seconde série d'expériences fut entreprise à Baltimore, où M. Rowland était professeur de Physique. La raison en était que, « dans les expériences de Berlin, il n'avait pas été possible de faire les mesures avec toute l'exactitude désirable ».

On trouvera ci-contre (*fig.* 8) une reproduction du schéma de l'appareil donné dans le *Philosophical Magazine*, avec une légende explicative.

Les perfectionnements sont les suivants :

On a employé deux plateaux verticaux, tournant l'un en face de l'autre, l'aiguille inférieure du système astatique étant comprise entre les deux, à la hauteur de leur centre. Ceci permettait d'avoir un champ magnétique plus constant.

Le diamètre des plateaux était de $20^{cm}$. Leur vitesse de rotation de 125 tours par seconde. Ils étaient entourés d'anneaux de garde. Le potentiel de charge était de 5500 à 7900 volts et la densité superficielle de 1,08 à 1,47 C.G.S. électrostatique.

Le potentiel, fourni par des batteries de bouteilles de Leyde, était mesuré par un électromètre absolu et par conséquent connu avec plus de certitude que dans les premières expériences.

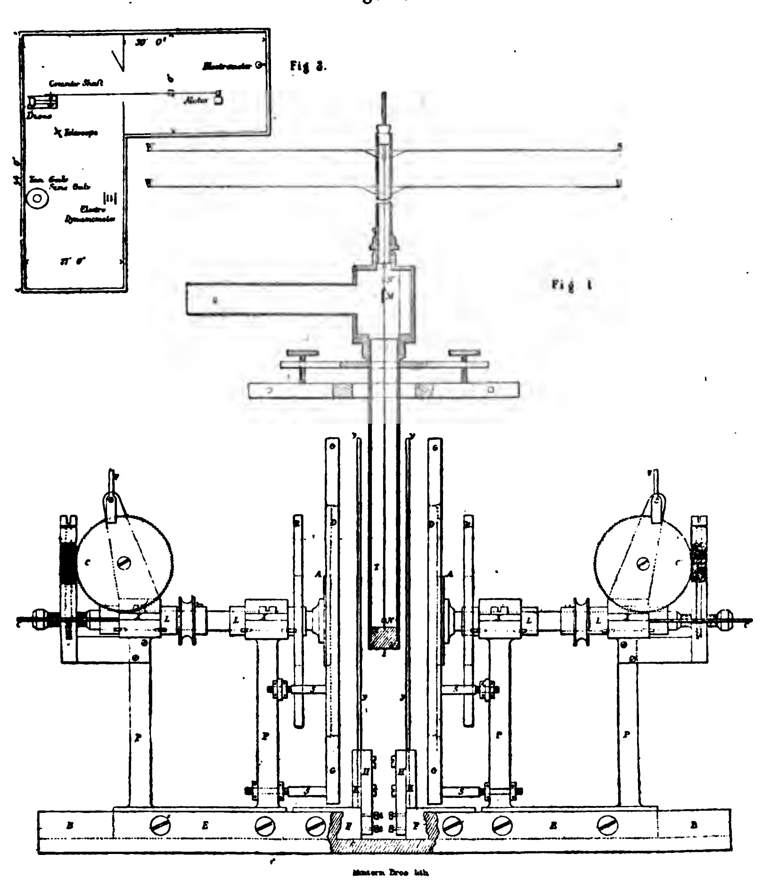
Une autre amélioration était qu'on pouvait amener, à la place du disque chargé, un disque de mêmes dimensions sur lequel était enroulée une double spire de fil, ce qui permettait de mesurer directement la sensibilité du système astatique, sans rien changer dans l'appareil. Cette sensibilité variait entre $1,5 . 10^5$ et $3 . 10^5$.

Le disque se chargeait au moyen de vis fixées à sa périphérie et frottant contre des balais fixés dans les anneaux de garde.

---

([1]) *Philosophical Magazine*, t. XXVII, p. 445; 1889.

Fig. 8.




Appareil de MM. Rowland et Hutchinson.

Fig. 1. — DD disques tournants.
GG anneaux de garde.
*yy* plateaux de verre formant armature.
LL axe de rotation des disques.
CC compteurs de tours.
NN système astatique.
M miroir.
T tube protecteur du système astatique.
WS aimants directeurs.
AA surface métallique où se fixent les disques DD.
RR disques portant les spires de fil servant à étalonner le système astatique.
OO tablette fixée au mur et supportant le système astatique.

Fig. 2. — Schéma de la disposition des appareils.

On obtint encore une déviation changeant de sens avec l'électrisation, et ne se produisant pas lorsque le disque était au repos. Mais les déviations obtenues ne s'accordaient pas avec le calcul.

Les auteurs pensent que ce désaccord provenait d'une charge située sur la face postérieure de la couche métallique du disque : l'extrémité de l'axe (*fig.* 8) vient très près de cette surface et doit former avec toutes les pièces d'acier un condenseur d'une certaine capacité avec la face postérieure de la feuille d'or.

On pourrait faire observer ici que l'influence de cette charge était très faible, le diamètre de la partie nuisible ne dépassant pas, d'après la figure, $7^{cm}$.

Cette surface nuisible, égale à $57^{cq}$, avec une vitesse moyenne de $13^{m}$ par seconde, était négligeable vis-à-vis du reste de la surface de $260^{cq}$ avec une vitesse moyenne de $40^{m}$. Il aurait été très simple de supprimer la couche d'or du cercle : l'effet n'en aurait guère diminué. On a préféré procéder autrement.

« Ceci rendit nécessaire un changement dans la manière d'opérer; on mit les disques au sol et l'on changea les plateaux de verre argentés situés en face. Mais alors on trouva toujours les déviations plus grandes avec le sens de rotation positive (zénith, nord, nadir, sud) qu'avec le sens inverse. Ceci pouvait être dû aux balais de contact. On les enleva donc, et le contact à la terre fut assuré à l'aide d'une vis qui traversait le centre du disque en touchant la couche métallique et venait se visser dans l'axe. Ceci ne produisit aucune différence; les déviations pour des rotations négatives étaient toujours plus petites. »

Les chiffres obtenus avec cette disposition s'accordent à peu près avec le calcul. Si l'on s'en sert pour calculer la valeur de V, on trouve des nombres variant de $2,26 \times 10^{10}$ à $3,74 \times 10^{10}$.

Mais les déviations variant entre $5^{mm}$ et $9^{mm},4$, avec une valeur moyenne de $6^{mm},4$, sont toujours de l'ordre

des variations du zéro que présente un système astatique très sensible.

Les objections relatives à l'isolement de l'ébonite sont à répéter pour ces expériences, et une objection nouvelle se présente :

Les disques tournants étaient reliés au sol, et ce contact avait lieu de telle sorte que les secteurs de la couche dorée, tous reliés à l'axe, communiquaient complètement entre eux. La couche électrique inductrice était immobile sur les plateaux chargés placés en face ; on ne voit pas très bien comment la couche induite sur le disque mobile pouvait être entraînée. Il semble plutôt que cette couche métallique se déplaçait au travers de l'électricité et qu'il n'y avait, par conséquent, pas convection.

On peut remarquer aussi que la densité superficielle n'a jamais dépassé 1,47 C.G.S. Or l'appareil était construit de façon que cette densité, et par suite l'intensité du courant de convection, pouvait être triplée ou quadruplée. La distance entre les disques et leurs armatures ($12^{mm}$ à $18^{mm}$) était suffisante pour permettre de charger à 15000 ou 20000 volts. La déviation moyenne aurait pu ainsi atteindre $19^{mm}$ à $25^{mm}$, et, si on l'avait observée, aucun doute n'aurait pu subsister.

Il est donc extrêmement regrettable que les auteurs se soient contentés de déviations aussi faibles, qui ne réalisent aucun progrès sur celles de leurs premières expériences.

En résumé, on peut faire à toutes ces expériences les objections suivantes :

1° L'appareil de mesure se trouve placé dans une région qui est le siège de perturbations de toutes sortes ;

2° Les déviations obtenues sont trop faibles et du même ordre que celles dues à ces perturbations ;

3° Les précautions prises pour s'assurer que la charge du disque est réellement entraînée sont insuffisantes.

**Expériences sur l'effet d'induction électromagnétique de la convection électrique.**

---

J'ai entrepris l'étude expérimentale de la convection électrique en cherchant à me mettre à l'abri des trois objections que je viens de signaler.

Pour pouvoir éloigner les appareils d'observation des appareils d'expériences, j'ai fait agir les effets d'induction des courants de convection.

D'autre part, j'ai cherché à en accroître l'intensité dans une notable proportion.

On sait que, si l'on désigne par $\sigma$ la densité superficielle électrostatique d'une surface plane de largeur $l$ et de longueur $ds$ se déplaçant dans le sens de $ds$ avec une vitesse $v$, on réalisera un courant de convection dont l'intensité $i$ serait

$$i = \sigma v l.$$

Pour accroître $i$, j'ai augmenté la valeur de chacun des facteurs de cette expression, par rapport aux expériences antérieures.

Pour le premier, j'ai opéré avec des disques tournant dans des armatures très rapprochées, ce qui donnait une capacité, et par conséquent une densité superficielle, beaucoup plus forte.

Pour les deux autres, j'ai doublé le diamètre des disques, tout en maintenant une vitesse du même ordre de grandeur.

J'ai pu ainsi avoir des effets calculés bien supérieurs à ceux dus aux perturbations.

Dans les procédés expérimentaux, j'ai toujours tenu compte, avec le plus grand soin, des conditions d'isolement et d'entraînement. Enfin, j'ai toujours introduit, dans tous les dispositifs, une spire témoin qui permettait, sans

rien changer aux phases des expériences, de comparer aux effets de la convection ceux d'une conduction équivalente.

*Principe de l'expérience.* — Le principe de l'expérience est le suivant : Créer brusquement un courant de convection et observer son effet sur un circuit induit voisin.

Je n'avais pas d'autres données *a priori* que celles pouvant résulter des expériences de M. Rowland.

Aussi j'ai dû tâtonner, au point de vue pratique, au sujet de presque toutes les parties de mon appareil. Celui-ci a donc subi des modifications sans nombre.

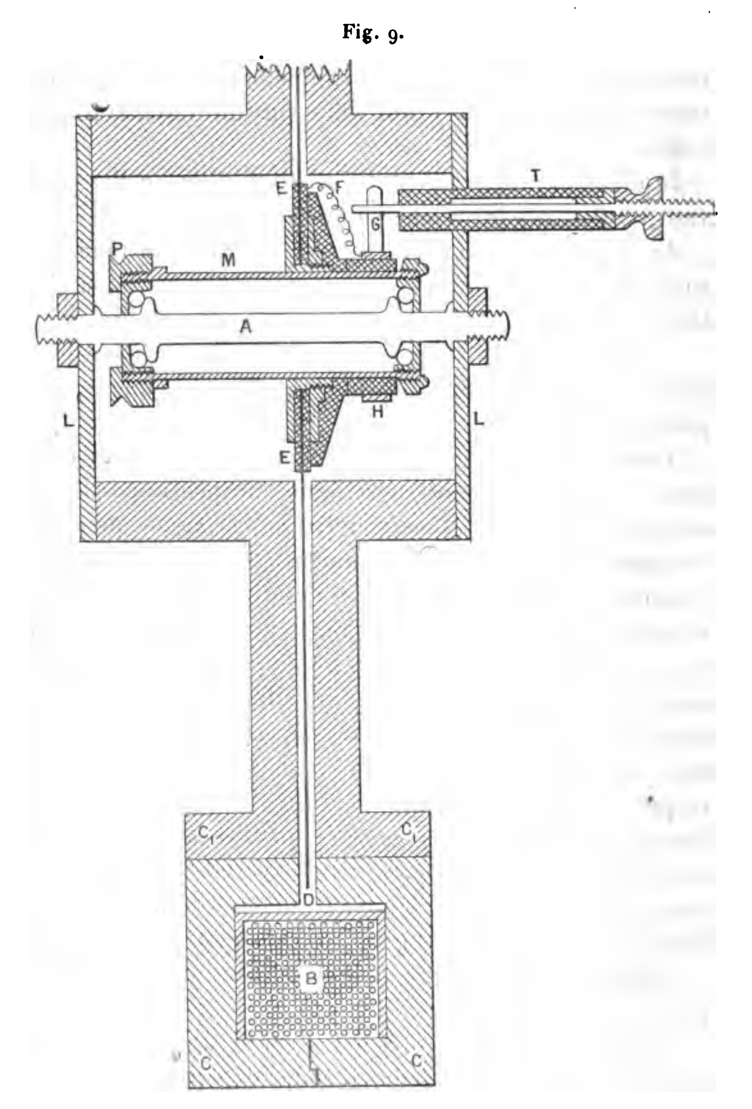
Je ne puis songer à les décrire ici. Elles occuperaient une place considérable et la plupart n'ont aucune portée pratique.

Tous ceux qui ont fait des recherches physiques exigeant des constructions mécaniques un peu importantes savent ce qu'il en est. Bien souvent on est arrêté pendant des semaines, faute de documents, par des difficultés qu'on ne soupçonnait même pas et qui, une fois résolues, n'apparaissent plus que comme des enfantillages ou comme le résultat de simples oublis. On fait modifier complètement une pièce en lui attribuant la cause d'un insuccès, et, la pièce refaite, on s'aperçoit que l'insuccès était dû à une vis mal placée, à un mauvais contact électrique, à mille petites choses insignifiantes, si insignifiantes qu'on n'avait pas eu l'idée qu'elles pussent apporter de telles perturbations. Le récit de pareils tâtonnements étant tout à fait inutile, je me contenterai de décrire avec détail l'appareil définitif que j'ai construit, en signalant simplement en quelques mots les modifications que chaque partie a pu subir.

*Appareil définitif.* — Voici d'abord une description sommaire de l'appareil définitif et de l'expérience, description destinée à rendre plus clairs les détails donnés ensuite sur chaque partie de l'appareil :

Un disque D, de $0^m,37$ de diamètre (*fig.* 9), solidaire

Fig. 9.




d'un moyeu M monté sur billes d'acier, peut tourner autour d'un axe fixe A. Le disque est isolé du moyeu à

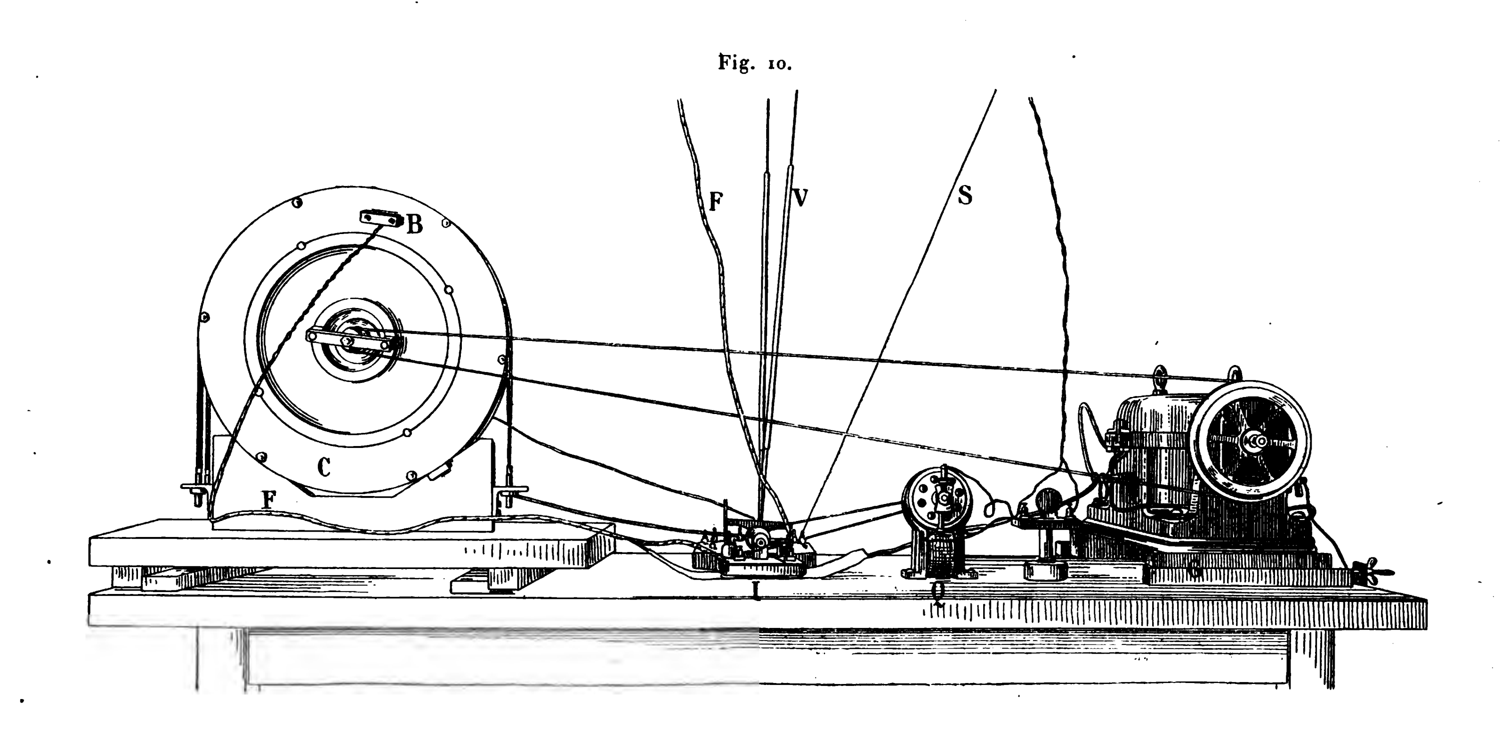
l'aide de pièces d'ébonite E. On le charge par l'intermédiaire du fil F, de la bague métallique isolée H et du balai G. L'axe A est fixé par deux lames d'acier L au centre de deux couronnes de fonte $CC_1$ $CC_1$ laissant, entre elles un intervalle de $8^{mm}$ au milieu duquel tourne le disque. Les couronnes, reliées au sol, forment donc un condensateur dont le disque est l'armature interne. En même temps, ces couronnes de fonte constituent un circuit magnétique autour d'une bobine B concentrique au disque. Cette bobine porte 13000 tours de fil de cuivre de $0^{mm},15$ de diamètre : ses extrémités sont reliées aux bornes d'un galvanomètre très sensible. Le mouvement est communiqué au disque par l'intermédiaire d'une courroie agissant sur la poulie P. La *fig.* 10 montre l'ensemble des appareils.

D'après la théorie précédemment rappelée, si l'on fait tourner le disque très rapidement, puis qu'on le charge, le courant de convection ainsi créé induira un courant dans la bobine B. Pour rendre cet effet plus facile à observer, un commutateur produit plusieurs fois par seconde la charge et la décharge du disque et, en même temps, permet de n'envoyer dans le galvanomètre que les effets dus soit à la charge, soit à la décharge. On doit ainsi observer, au lieu d'une impulsion, une déviation permanente. Si l'on vient à rendre la charge égale et de signe contraire, on observera une déviation en sens inverse et double de la première.

Une spire témoin, fixée dans l'appareil, permet de faire agir sur la bobine B, par le simple jeu d'un inverseur, un courant de conduction interrompu par le même commutateur que celui qui charge le disque. On peut ainsi comparer à chaque instant l'effet d'induction du disque tournant à celui d'un courant de conduction d'intensité égale à celle calculée pour le courant de convection.

*Le disque tournant et l'axe.* — Je m'étais fixé *a priori*

Fig. 10.



pour le disque un diamètre de $40^{cm}$, que j'ai réduit ensuite à $37^{cm}$. Je voulais, de plus, atteindre de 100 à 120 tours par seconde, ce qui correspondait à des vitesses périphériques de près de $150^{m}$ tout à fait inusitées dans l'industrie.

Je n'ai pu trouver à ce sujet aucun renseignement, d'autant plus que, obligé de rechercher la légèreté, je n'avais guère de choix pour faire mes disques en dehors de l'aluminium pour les métaux, du carton et de l'ébonite pour les diélectriques.

Pour l'axe il en était de même. Toutefois j'ai rejeté *a priori* un montage entre pointes, à cause de l'usure excessivement rapide de pareils systèmes, usure d'autant plus grande que le système est plus lourd.

J'ai donc adopté de suite un axe monté sur coussinets. Comme on trouve couramment dans l'industrie des moyeux de bicyclettes montés sur billes, j'ai songé à monter un disque sur un système de ce genre.

Pour le premier essai, j'avais fixé le moyeu sur un palier très stable; le disque était assujetti à une extrémité de l'axe, dont l'autre extrémité portait une poulie. L'appareil fonctionnait ainsi à l'inverse de son fonctionnement normal. Dans les bicyclettes, en effet, l'axe est fixé aux fourches et c'est le moyeu qui tourne. De plus, les coussinets à billes demandent toujours un certain jeu et, comme le disque était à un bout et la poulie à l'autre, avec les deux coussinets entre, l'axe, au lieu de tourner sur lui-même, décrivait un véritable cône; il en résultait une usure très rapide des billes et de leurs cuvettes, en même temps que des trépidations auxquelles aucune vis ni écrou ne pouvait résister.

J'ai dû adopter le système inverse, fixer l'axe et faire tourner le moyeu. J'ai pris un moyeu de roue arrière de bicyclette qui porte l'engrenage où vient tirer la chaîne motrice. Le moyeu M (*fig.* 9) a été tourné de façon à le

débarrasser des couronnes où viennent se fixer les têtes des rayons.

On a ensuite chaussé à force et soudé un tube de laiton sur lequel était fixée une joue assez épaisse de même matière. Cette joue a été tournée de façon à présenter un épaulement de $75^{mm}$ de diamètre extérieur, de $41^{mm}$ de diamètre intérieur, épaulement dont le plan était bien perpendiculaire à l'axe du moyeu. Un pas de vis a été taillé sur la même joue; un écrou soigneusement tourné permettait de serrer le disque contre l'épaulement ainsi préparé. La face de cet écrou a été tournée sur le moyeu en même temps que les autres pièces, de façon à être tout à fait sûr que le serrage se produisait entre deux surfaces bien parallèles, ce qui est une condition essentielle de résistance à la rotation. Tous ces détails sont montrés sur la *fig*. 9.

L'engrenage de commande du moyeu a été remplacé par une poulie en ébonite de $40^{mm}$ de diamètre extérieur, qui se vissait à force et qu'on arrêtait ensuite par une vis latérale de serrage.

J'ai pris à dessein de l'ébonite, les courroies glissant toujours beaucoup sur les poulies métalliques de petit diamètre et la résine n'ayant pas de prise sur elles. Au contraire, avec des cordes à boyaux bien frottées de résine, j'étais arrivé, sur une poulie d'ébonite, à obtenir un entraînement presque parfait, même pour des vitesses de 125 tours par seconde.

L'axe A du moyeu est fixé entre deux épaulements vissés et deux écrous, au centre du reste de l'appareil.

Pour la substance du disque il m'a fallu aussi de nombreux essais. La forme de mon appareil m'obligeait à prendre des disques minces. J'ai d'abord essayé des disques d'ébonite de $1^{mm}$ ou $1^{mm},5$ d'épaisseur. Ces disques devenaient concaves après une rotation de quelques minutes. Cela tient à ce que, imparfaitement élastiques, leur périphérie prenait pendant la rotation un allongement centri-

fuge plus grand que la partie centrale. De plus, ils s'échauffaient par suite du frottement de l'air en couches minces. Une fois arrêtés ils ne reprenaient pas leur position première et s'emboutissaient en quelque sorte.

Ce n'est qu'avec une épaisseur de $2^{mm}$ que j'ai obtenu des disques d'ébonite ne s'emboutissant pas par la rotation. Ils n'étaient pas très plans au repos; mais dès qu'ils tournaient un peu vite, la force centrifuge les centrait et ils étaient alors rigoureusement plans.

J'ai aussi essayé des disques très minces en papier du Japon, mais ils se gondolaient encore plus que l'ébonite.

Pour l'aluminium qui m'a servi plus souvent que l'ébonite, j'ai employé pendant assez longtemps un disque de $\frac{5}{10}$ de millimètre d'épaisseur. Ce disque s'emboutissait, mais j'avais la ressource de le faire redresser et je m'en suis servi pour toute une partie de mes déterminations.

J'ai ensuite fait un disque de $1^{mm}$ d'épaisseur qui restait parfaitement plan et m'a servi pour d'autres essais.

*Isolement du disque.* — Les disques en aluminium étaient percés au centre d'un trou de $46^{mm}$. Sur cette ouverture s'emboîtait l'épaulement d'une rondelle d'ébonite E de $90^{mm}$ de diamètre, percée d'un trou de $41^{mm}$ qui s'emboîtait sur le moyeu. Une seconde rondelle d'ébonite de même diamètre extérieur venait s'appliquer de l'autre côté du disque. Cette application se faisait à chaud et, pour éviter qu'une étincelle vînt jaillir à travers la jointure, celle-ci était ensuite complètement fermée avec de la gutta-percha.

Les rondelles d'ébonite avaient été très soigneusement passées au papier de verre, puis lavées à l'eau distillée et ensuite au pétrole paraffiné. Cette opération était renouvelée à chaque démontage.

L'épaisseur de ces rondelles était $1^{mm},5$. Malgré cela, elles ont été percées plusieurs fois par l'étincelle jaillissant entre les disques et les écrous de serrage qui étaient au

sol. J'ai dû doubler ces écrous d'une rondelle de mica de $\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur, ce qui évita le retour de pareils accidents.

Une des rondelles d'ébonite portait, tout près de sa périphérie, un petit plot de cuivre à épaulement, qu'elle serrait contre le disque, et dont l'autre extrémité était soudée à un fil F.

Le disque ainsi isolé était fixé sur le moyeu M; on reliait alors le fil F à une bague de laiton montée sur le moyeu, dont elle est isolée par une bague d'ébonite de $3^{mm}$ d'épaisseur et de $25^{mm}$ de largeur.

Cette bague d'ébonite avait été préparée avec les mêmes soins que les rondelles.

Mais pendant la rotation le fil F venait assez près de l'écrou de serrage pour que l'étincelle éclatât. Il a donc fallu enchâsser cet écrou dans une autre pièce d'ébonite, doublée de mica.

Après avoir monté le disque sur l'axe, on mettait la pièce de protection de l'écrou, puis la bague d'ébonite qui venait butter contre la précédente. Enfin le tout était maintenu par l'écrou de serrage du coussinet à bille du moyeu. Sur la *fig.* 9 toutes les pièces d'ébonite sont ombrées en quadrillé.

Lorsqu'on se servait du disque d'ébonite doré, on le montait directement sur le moyeu. Ce disque est doré à partir d'un diamètre de $10^{cm}$ et jusqu'à sa périphérie. Il y a donc $12^{mm},5$ entre la dorure et les écrous. Le centre du disque était d'ailleurs nettoyé avec tous les soins indiqués. Pour s'assurer de l'efficacité de ces soins, on vérifiait au commencement et à la fin de chaque expérience que chacune des pièces métalliques gardait isolément la charge. On se servait pour cela d'un électroscope à deux feuilles d'or très sensible.

On a toujours opéré avec des appareils qui, au bout de cinq minutes, n'accusaient aucune perte appréciable à

l'électroscope. Celui-ci portait une graduation angulaire permettant d'apprécier des variations de 50 volts.

Toutes les fois qu'une perte était accusée, on démontait tout l'appareil et toutes les pièces étaient à nouveau nettoyées comme il a été dit.

*Dynamo motrice du disque.* — Le moteur du disque, qu'on voit en G (*fig.* 10), est une dynamo compound ([1]) à circuit magnétique primaire fermé, de telle sorte que les actions extérieures dues au champ de ce circuit sont très diminuées.

Cette dynamo fonctionne normalement sous 80 volts et peut supporter 15 ampères. Elle fait à vide 1700 tours; ce nombre est, d'ailleurs, remarquablement constant.

J'avais monté sur l'axe de cette dynamo deux poulies de fonte, l'une de $20^{cm}$ de diamètre, l'autre de $16^{cm}$. La gorge de ces poulies est creusée en angle de $60°$ comme celle de la poulie d'ébonite. C'est le meilleur angle pour un bon entraînement.

J'avais d'abord essayé, comme transmission, d'employer du cuir. Mais j'ai dû y renoncer, cette matière s'allongeant indéfiniment jusqu'à casser, et aucun réglage n'était possible. J'ai employé alors des cordes à boyaux. Celles-ci ne s'allongent pas, ou peu, mais elles s'effilochent très vite, surtout quand on les croise, et j'étais obligé de le faire pour augmenter l'enveloppement des poulies. Toutefois on y rémédie en les frottant de temps en temps avec des gousses d'ail, ce qui les agglutine suffisamment.

Il faut, d'ailleurs, des cordes d'un seul morceau, aucun crochet ne pouvant résister à des vitesses un peu considérables.

Trois de ces cordes ont, cependant, suffi pour toutes

---

([1]) Cette dynamo, du système Limb, m'a été prêtée très complaisamment par la maison Gindre, de Lyon.

mes expériences. En les tenant soigneusement couvertes de résine, j'avais un excellent entraînement.

Lorsque le disque était entraîné par la dynamo, celle-ci faisait 1200 à 1500 tours et consommait 7 à 9 ampères sous 80 volts. La puissance était donc de 560 à 720 watts, c'est-à-dire toujours inférieure à un cheval-vapeur.

*Le circuit secondaire; bobine et armature.* — Le disque tournant une fois réalisé, il fallait mettre en évidence l'effet d'induction dû à sa charge.

Les courants de convection réalisables étant de l'ordre de $\frac{1}{5000}$ d'ampère, il fallait construire une bobine au centre de laquelle tournerait le disque, et telle que le coefficient d'induction mutuelle des deux fût assez grand pour donner un effet observable au galvanomètre.

Aucune formule simple ne permet d'aborder un calcul de ce genre, et j'ai dû procéder par tâtonnements.

Pour cela, j'ai pris un disque d'ébonite de $37^{cm}$ de diamètre sur lequel j'ai cousu un fil de cuivre rouge de $0^{mm},5$ de diamètre, formant une spire circulaire de $32^{cm}$ de diamètre, concentrique au disque. Cette valeur du diamètre est celle qui correspond à la région moyenne de la partie utile du disque tournant, ainsi qu'on le verra plus loin. J'ai ensuite enroulé sur des cylindres de carton de $39^{cm}$ de diamètre intérieur et de $4^{cm}$ de hauteur, 200 tours d'un fil de cuivre isolé à la soie et de $\frac{15}{100}$ de millimètre de diamètre. Le disque d'ébonite était placé concentriquement à cette bobine.

J'ai cherché par tâtonnements quelle intensité il fallait donner au courant envoyé dans la spire roulée sur le disque pour avoir, à la rupture ou à la fermeture, une déviation appréciable à un galvanomètre très sensible relié au fil de la bobine.

J'ai été arrêté immédiatement par une difficulté nouvelle. L'effet était absolument irrégulier et dépendait de la façon dont on rompait le circuit.

J'ai alors employé l'interrupteur qui m'avait réussi pour mes premières expériences (*fig.* 6, p. 108) en le montant de façon à ajouter sur l'aiguille du galvanomètre les effets dus à plusieurs ruptures produites automatiquement sur le circuit primaire. La fermeture de ce circuit se produisait lorsque le circuit du galvanomètre était ouvert et n'avait pas d'effet.

Cette disposition a eu, de plus, l'avantage de transformer l'impulsion en une déviation permanente.

Je suis arrivé ainsi à trouver qu'il faudrait près d'un million de tours de fil pour avoir une sensibilité suffisante. Mais, en mettant une armature de fer, on pouvait réduire considérablement ce nombre.

Les constantes magnétiques du fer pour les champs très faibles sont très mal connues. En admettant pour la valeur de la perméabilité magnétique le nombre 100, j'ai calculé qu'une bobine portant environ 10 000 tours de fil pourrait suffire.

J'ai construit une armature en bois, qui a les dimensions suivantes :

| | |
|---|---|
| Largeur extérieure | 50 mm |
| Épaisseur extérieure | 45 |
| Diamètre intérieur | 390 |
| Largeur de la gorge | 48 |
| Profondeur | 42 |

Sur ce noyau, j'ai enroulé $5^{kg},678$ de fil de cuivre rouge de $\frac{15}{100}$ de millimètre de diamètre, isolé à la soie.

Ce fil formait exactement 13 800 tours, nombre que j'ai mesuré en rendant l'axe du tour, où a été enroulé le fil, solidaire d'un compteur pendant toute l'opération, qui a demandé dix jours.

Le fil avait été livré en cinq bobines différentes et, dans la longueur de chacune de ces portions, plusieurs épissures simples avaient été faites à la fabrication.

J'ai refait toutes ces soudures à l'étain en employant

exclusivement de la résine et du vernis gomme-laque pour décaper. Les soudures une fois faites étaient entourées de fil de soie, puis vernies à la gomme-laque et l'on attendait que le vernis fût sec pour continuer l'enroulement.

Les deux extrémités du fil ont été soudées à deux vis fixées dans le noyau, le long du cercle intérieur, et dont les têtes, enchâssées dans le bois, sont vissées de façon à affleurer exactement le plan de la joue de la bobine.

Les constantes de la bobine sont donc les suivantes :

| | |
|---|---|
| Diamètre moyen.................... | $44^{cm}$ |
| Longueur........................... | $5^{cm}$ |
| Largeur............................ | $4^{cm}$ |
| Nombre de tours.................... | 13800 |
| Résistance à $0^{o}$....................... | 8790 ohms |
| Coefficient de self-induction dans l'air. | $130 \times 10^{9cm}$ |

*L'armature.* — Je fis d'abord une armature en fonte CC (*fig.* 9) qui avait la forme d'un tore à section rectangulaire dans lequel se logeait la bobine B et qu'on fermait à l'aide de six écrous. Chaque moitié de ce tore était maintenue verticale sur un socle de bois qu'on peut voir *fig.* 10.

Vers l'intérieur, ce tore présentait une fente de $8^{mm}$ de largeur et de $3^{cm}$ de profondeur. Le bord du disque tournait dans cette fente. L'axe était fixé sur deux paliers indépendants.

Dans ces conditions, la capacité du disque dont l'effet de convection pouvait être utilisé se réduisait à une couronne de $3^{cm}$ de large. J'en avais augmenté la capacité en garnissant de verre de $2^{mm}$ d'épaisseur les parois de la fente qui étaient maintenues au sol.

Pour étalonner l'appareil, j'ai cousu sur un disque d'ébonite de $37^{cm}$ de diamètre une spire de fil de cuivre de $34^{cm}$ de diamètre, égal par conséquent au diamètre moyen de la couronne comprise dans la fente du noyau magné-

tique. Ce disque a été mis à la place du disque métallique.

En produisant dans la spire, par l'intermédiaire de l'interrupteur déjà décrit, la rupture d'un courant d'intensité variant de $\frac{1}{10000}$ à $\frac{1}{1000}$ d'ampère, j'ai pu, par un calcul dont on verra plus loin les détails, étalonner l'appareil par rapport au galvanomètre relié à la bobine B.

Connaissant d'autre part la densité superficielle sur le disque tournant et sa vitesse, je connaissais le courant de convection qui devait être réalisé et, par conséquent, la déviation à obtenir au galvanomètre d'après l'étalonnage précédent.

La déviation que je pouvais obtenir avec ces premières dispositions expérimentales était au maximum de $7^{mm}$ à partir du zéro, en donnant à la charge du disque le signe + par exemple, et cette déviation devait être de $14^{mm}$ en sens inverse de la première si l'on renversait le sens de la charge.

Je n'obtins aucune déviation, mais, comme on le verra plus loin, le galvanomètre, très sensible, a des variations du zéro assez irrégulières et pouvant atteindre $5^{mm}$. La déviation attendue étant du même ordre, ces premières expériences ne réalisaient pas un progrès sur celles de M. Rowland; d'ailleurs, pour qu'une expérience négative soit valable contre une expérience positive déjà faite, il faut qu'elle présente un degré de certitude beaucoup plus considérable.

Je me décidai alors à modifier mon appareil de façon à accroître l'effet cherché.

Pour cela, je fis faire deux nouvelles couronnes $C_1C_1$ qui s'emboîtaient dans les premières et présentaient au centre une ouverture de $10^{cm}$ de diamètre (*fig.* 9).

Les couronnes $C_1C_1$ sont fixées aux couronnes CC chacune par quatre très fortes vis. Le tout a été tourné ensemble de façon que la face interne fût bien plane.

Une fois assemblées, on a ainsi autour de la bobine B un noyau magnétique présentant une fente de $8^{mm}$ de largeur dans laquelle viendra tourner le disque. La partie de celui-ci utilisée pour l'effet de convection se trouvera cette fois portée à son maximum. On verra même plus loin que la couronne réellement utile s'arrête à un diamètre intérieur de $17^{cm}$ environ.

Cette nouvelle disposition me permit en outre une grande simplification de l'appareil complet. Je fis en effet fondre et tourner les couronnes $C_1$ $C_1$ de façon que l'axe A pût se fixer directement sur elles à l'aide de deux lames d'acier LL de $2^{cm}$ de large et $5^{mm}$ d'épaisseur.

Deux ouvertures convenablement disposées et qu'on peut voir *fig.* 10 permettent le passage de la courroie de transmission.

Cette disposition, outre qu'elle réduit considérablement les dimensions de l'appareil par la suppression des paliers qui soutenaient l'axe, dispense d'un réglage très pénible, qu'il fallait faire à chaque démontage.

Avec les paliers indépendants, il était très long, en effet, d'obtenir le parallélisme du disque tournant et des parois de la fente.

Avec la nouvelle disposition, au contraire, ce réglage se trouve réalisé automatiquement. De plus, en réglant sur l'axe la position des épaulements de serrage, on peut amener le disque au milieu de la fente, à $\frac{1}{10}$ de millimètre près.

*L'interrupteur.* — J'ai employé, ainsi que je l'ai dit, une méthode de multiplication pour transformer en une déviation permanente l'impulsion produite.

L'interrupteur était exactement le même qui m'a servi pour mes premières expériences (*voir* p. 108, *fig.* 6).

Le balancier $B_2$ servait ici à interrompre périodiquement et pendant une durée $\frac{T}{2}$ le circuit du galvanomètre.

Sa forme se prête particulièrement bien à l'interruption d'un circuit où se trouve un galvanomètre très sensible. En effet, le contact se produit sans aucun frottement entre deux pièces de platine qu'on a soin de décaper ou de remplacer assez souvent, et aucune force électromotrice ne peut prendre naissance de ce chef. Avec un rhéotome tournant, à contact laiton sur laiton interrompu par de l'ébonite, dont je me suis servi quelque temps, il se produisait des déviations considérables dues à la chaleur développée par frottement entre deux surfaces qui n'étaient très vite plus du tout homogènes, quelque soin qu'on eût pris pour les préparer.

Les pièces de platine entre lesquelles le contact a lieu sont soudées à l'étain sur des pièces de laiton.

Il fallait faire ces soudures avec un soin tout particulier, se servir exclusivement de résine pour décaper le fer et d'une solution de gomme-laque dans l'alcool comme fondant. Toute trace de substance acide dans la soudure donne naissance à des forces électromotrices qui se traduisent par des déviations de plusieurs centimètres.

J'employais pour ces soudures un fer spécial ne servant qu'à cet usage. J'ai pris un jour, sans m'en apercevoir, un autre fer qui avait été décapé au sel ammoniaque. Quoique j'eusse fait la soudure à la résine et à la gomme-laque, il restait assez d'acide provenant des soudures précédentes.

L'appareil remonté, j'observais des déviations de $12^{cm}$ dans un sens, puis de $10^{cm}$ dans le même sens, alors que j'attendais $2^{cm}$ environ de chaque côté du zéro, en inversant le phénomène (étalonnage de l'appareil). Comme je ne me doutais pas de l'erreur commise sur le fer à souder, j'ai cherché ailleurs la cause de cette perturbation et cette recherche m'a fait perdre plusieurs jours. J'étais en effet obligé de procéder par éliminations successives entre les différentes parties de mon appareil et il en a beaucoup. Ce n'est que tout à fait à bout d'essais infructueux que je

pensai à la soudure, et il me fallut la refaire deux fois et changer complètement le morceau de platine.

Je cite cet incident moins à cause de son importance absolue que comme exemple de l'ordre de difficultés qu'on rencontre lorsqu'on opère avec des appareils de mesure dont la sensibilité est poussée à son maximum et en présence d'appareils d'expérience dans lesquels des moyens mécaniques ou électriques puissants sont mis en jeu.

*Le galvanomètre.* — Je me suis servi d'un galvanomètre Thomson à deux paires de bobines, construit par la maison Carpentier. Cet appareil, qui doit dater de quelques années, avait longtemps séjourné dans une armoire. L'aimant directeur s'était par suite presque complètement désaimanté. Il fallait l'abaisser assez près de l'aiguille supérieure du système astatique pour que celle-ci commençât à obéir. Il en résultait que le couple directeur très faible se produisait cependant dans un champ moins irrégulier que celui produit par un aimant directeur puissant placé très loin des aiguilles. C'est en partie à cette condition purement fortuite que j'attribue la sensibilité considérable de l'appareil.

Ses constantes étaient les suivantes

| | |
|---|---|
| Résistance à 0°.................. | 4207 ohms |
| Longueur focale du miroir........ | $3^{m},50$ |

Le spot se formait sur une règle graduée en millimètres, au-dessus de laquelle se trouve un bec de gaz. Celui-ci brûle dans un tuyau en fer dans lequel on a pratiqué une ouverture carrée, traversée par un petit fil métallique. Malgré la grande distance focale du miroir, l'image de ce fil était très suffisamment nette.

Le système astatique est formé par deux aimants horizontaux orientés en sens inverses, et suspendus par un fil de cocon de $25^{mm}$ de longueur.

La période d'oscillation variait, avec la sensibilité, de neuf à vingt secondes.

L'appareil reposait sur une table placée sur un monolithe fondé dans les caves de la Sorbonne. Cette disposition, qui le met à l'abri des trépidations dues aux mouvements produits dans son voisinage immédiat, ne supprimait pas l'effet des voitures et tramways qui circulent continuellement sur le boulevard Saint-Michel.

Aussi l'aiguille accusait fréquemment un tremblement dans le plan vertical, bientôt suivi de déviations qui atteignaient parfois plusieurs centimètres. Mais le tremblement du spot était bien caractéristique de ces déviations et permettait de les différencier très nettement de celles dues aux effets à mesurer.

Pour protéger autant que possible l'appareil des variations magnétiques étrangères, je l'ai enfermé dans une boîte ayant la forme d'un prisme droit triangulaire à base équilatérale, fait en tôle de fer de $7^{mm}$ d'épaisseur; cette boîte se ferme par le haut à l'aide d'un double couvercle de fer.

L'aimant directeur est contenu à l'intérieur de cet écran électromagnétique.

Cette précaution réduisit beaucoup les déviations perturbatrices observées au début; mais elle ne suffit pas à les supprimer. En particulier, un ventilateur électrique et une bobine d'induction fonctionnaient très souvent dans une salle située au-dessus de la mienne; le premier donnait lors de sa mise en marche une impulsion de $4^{cm}$, qui se réduisait ensuite à une déviation permanente de $12^{mm}$. Quant au second de ces appareils, son fonctionnement me rendait tout travail impossible, l'aiguille se promenant d'un bout à l'autre de l'échelle.

Les deux dynamos dont je me servais avaient heureusement moins d'influence. Elles étaient placées à $6^{m}$ du galvanomètre. La petite, qui commande l'interrupteur, ne

produit aucune déviation permanente. Elle donne seulement une impulsion, si le circuit du galvanomètre est fermé, au moment de sa mise en marche ou de son arrêt; cette impulsion est due non à une action directe du champ de la bobine sur les aiguilles aimantées du galvanomètre, mais à une induction de ce champ dans la partie du circuit du galvanomètre qui est interrompue par l'interrupteur et qui se trouve forcément assez près de cette dynamo.

Mais après cette impulsion, qu'on pouvait d'ailleurs éviter en réglant à la main la position de l'interrupteur au moment de la mise en marche, le spot revenait toujours à sa première position.

Avec la dynamo motrice du disque il n'en était pas ainsi. Quoique le noyau de cette dynamo soit presque entièrement fermé sur lui-même (système Limb), le champ créé à l'extérieur suffisait pour donner au galvanomètre une déviation permanente de 60 à 100 divisions, suivant la position de l'aimant directeur par rapport au système astatique. On verra plus bas ce que ceci veut dire.

Mais la déviation était tout à fait stable, aussi stable du reste que le champ de la dynamo elle-même. Et celle-ci, montée avec trois circuits compensateurs, ne présentait pas de variations de plus de 20 tours pour des intervalles de dix minutes, durée d'une expérience. Comme la vitesse par minute était de 1200 à 1500 tours, cela fait une variation maximum de $\frac{1}{60}$.

D'ailleurs, les chiffres qu'on trouvera plus bas montrent suffisamment que les variations étaient sans influence sur le galvanomètre.

*Sensibilité.* — La sensibilité du galvanomètre pour une même distance de l'aiguille à l'aimant directeur était assez variable, mais elle a toujours été en augmentant depuis le commencement de mes expériences.

Au début, huit jours environ après que le galvanomètre était dans son écran magnétique, j'avais eu les résultats

suivants :

| Intensité envoyée. | Shunt. | Déviation. |
|---|---|---|
| 1 daniell sur 500000 ohms.... | $\frac{1}{100}$ | $89^{mm}$ |
| » ... | $\frac{1}{1000}$ | $9^{mm}$ |

Sensibilité ramenée à zéro d'après la formule de Kohlrausch :

$$e_0 = 4,9 \times 10^7.$$

Six mois après, au moment où j'ai étalonné l'appareil, j'ai mesuré à nouveau cette sensibilité. J'ai trouvé :

| Intensité envoyée. | Shunt. | Déviation. |
|---|---|---|
| 1 daniell sur 500000 ohms... | $\frac{1}{100}$ | $208^{mm}$ |
| » ... | $\frac{1}{1000}$ | $20^{mm}$ |

Sensibilité :

$$e_0 = 11,5 \times 10^7.$$

La sensibilité avait donc presque triplé.

Ce résultat n'a rien d'étonnant. Il est dû à l'aimantation que prennent peu à peu les parois de l'écran magnétique sous l'influence du champ terrestre d'une part, et de l'aimant directeur de l'autre.

L'écran se comporte au bout de peu de temps comme un aimant directeur de pôles inverses du premier, agissant par conséquent pour diminuer le champ de celui-ci.

Ce qui me l'a prouvé d'une manière certaine, c'est que, si l'on venait à faire varier la position du couvercle de l'écran magnétique, l'aiguille changeait de position d'équilibre, et sa sensibilité diminuait.

J'ai dû repérer très soigneusement le couvercle et la boîte pour être sûr de mettre toujours celui-ci dans le même sens.

Dans un appareil aussi sensible on ne peut pas s'attendre à avoir un zéro stable. De fait, dans l'espace de quelques heures, le spot sortait toujours de l'échelle et il

fallait l'y ramener en tournant légèrement l'aimant directeur. La déviation lente ainsi produite avait lieu tantôt à droite, tantôt à gauche.

Ceci explique comment la position relative de l'aimant directeur par rapport aux aiguilles est très variable.

On sait en effet que le champ dans lequel les aiguilles oscillent a une orientation variable et l'on comprend comment le champ de la dynamo motrice du disque peut donner lieu à une déviation permanente de valeur différente suivant l'orientation de l'aimant directeur.

Malgré toutes ces causes d'erreur, l'appareil se comportait assez bien. Je l'ai longuement étudié et je donne cidessous deux Tableaux de lectures faites à l'échelle, de dix secondes en dix secondes. J'ai choisi un Tableau correspondant à une période de stabilité presque complète. et un Tableau correspondant à une période assez agitée.

LECTURES FAITES AU GALVANOMÈTRE DE DIX SECONDES EN DIX SECONDES, AUCUN APPAREIL NE FONCTIONNANT AU VOISINAGE.

*Première série.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 167,0 | 163,5 | 162,5 | 162,0 | 164,0 | 162,5 |
| 165,0 | 162,5 | 163,0 | 162,0 | 161,5 | 162,5 |
| 165,5 | 163,0 | 165,0 | 162,5 | 161,5 | 161,0 |
| 166,0 | 162,5 | 165,5 | 163,5 | 161,0 | 162,0 |
| 166,0 | 162,0 | 162,5 | 164,5 | 162,5 | 160,5 |
| 166,0 | 161,5 | 162,5 | 164,5 | 163,0 | 162,5 |
| | | | | | 160,5 |

Durée totale : six minutes. Écart maximum : $6^{mm},5$.
Saut brusque maximum : $3^{mm},5$.

*Seconde série.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 339 | 344 | 333 | 329 | 327 |
| 340 | 341 | 333 | 328 | 327 |
| 342 | 335 | 331 | 326 | 323 |

Durée totale : deux minutes vingt secondes.
Écart maximum : $21^{mm}$.
Saut brusque maximum : $4^{mm}$.

Cette série est, du reste, une des plus mauvaises. Je la cite exprès pour montrer que, si le déplacement dans un même sens peut devenir assez rapide, les sauts brusques et les retours en arrière n'atteignent jamais cinq divisions.

Comme, dans toutes mes expériences, je me suis toujours astreint à observer le galvanomètre pendant les durées égales de chaque phase de l'expérience, on se rend compte de suite, en observant les chiffres relatifs à chacune des phases, de ce qui appartient aux déviations habituelles du galvanomètre et de ce qui est dû aux expériences elles-mêmes.

Du reste, j'ai fait 49 expériences complètes.

Dans le nombre, 22 ont été faites en notant une seule fois la position du spot du galvanomètre pour chacune des phases successives de l'expérience; 27 ont été faites en lisant sans interruption la position du spot toutes les dix minutes et marquant simplement dans les colonnes de chiffres ainsi formées, le moment correspondant à chaque phase.

Or, les différences entre les moyennes données par cette seconde méthode sont du même ordre que celles données par la première.

Enfin, pour tâcher de supprimer entièrement les perturbations propres à ce galvanomètre, j'ai essayé, sur le conseil de M. Lippmann, de le remplacer par un Desprez-d'Arsonval qui, par construction, n'aurait pas présenté les mêmes variations.

J'ai pris un Desprez-d'Arsonval qui donnait, à $1^m$, 22 divisions pour $\frac{1}{1000000}$ d'ampère.

Il fallait, pour arriver à une sensibilité du même ordre que celle du Thomson, multiplier cette sensibilité par vingt.

Pour y arriver, j'ai, sur les indications de M. Lippmann, supprimé les fils métalliques qui supportent le cadre du galvanomètre et y amènent le courant. Un mor-

ceau de $10^{mm}$ de long a été seulement laissé. Le cadre a été ensuite suspendu à l'aide d'un fil de cocon qui s'attachait au morceau de fil de platine supérieur. Aucun fil n'a été attaché au platine inférieur. Pour faire arriver le courant, on a disposé sur deux tiges de laiton deux petits étendards formés par une feuille d'or, qui venaient frotter contre les fils de platine. Comme le contact n'était pas très bon et cessait quelquefois brusquement, j'ai disposé, en face des feuilles d'or, des fils métalliques de $3^{mm}$ de diamètre, montés sur de petits blocs de paraffine et reliés par un fil à une pile de charge. En réglant le nombre d'éléments, on attirait la feuille d'or avec la force qu'on voulait, l'obligeant ainsi à appuyer sur le fil de platine sur lequel elle se pliait légèrement.

Mais l'appareil n'était pas encore assez sensible et ne donnait que 8 divisions pour $10^{-7}$ ampère.

De plus, le couple de torsion du fil de cocon ne suffisait pas, quel que fût l'angle de torsion, à amener le cadre dans toutes les positions qu'on voulait.

Ce cadre possède très probablement un couple directeur magnétique propre qui, bien que très faible, est cependant plus fort que celui du fil de cocon et limite la sensibilité de l'appareil.

Les fils qui reliaient le galvanomètre à la bobine induite et à l'interrupteur étaient formés de 3 fils de cuivre de $\frac{2}{10}$ de millimètre, entourés d'une couche de gutta-percha ayant un diamètre extérieur de $5^{mm}$. Ils étaient tortillés ensemble et ne présentaient de boucle que sur l'interrupteur. Encore celui-ci avait été disposé de façon à rendre la surface de la boucle très petite. Dans toute la partie voisine de l'interrupteur et, par conséquent, des pôles de la pile de charge, ces fils étaient entourés de papier d'étain reliés au sol, et formant écran électrique.

*Disposition générale des appareils.* — La *fig.* 10 montre la disposition des appareils. Ils étaient tous sur une même ligne, les axes des champs des dynamos parallèles à l'axe de rotation du disque, de façon que les lignes de forces magnétiques des deux dynamos ne pussent pas venir traverser l'ouverture des couronnes.

Le disque tournant était placé parallèlement au méridien magnétique. Cette disposition écartait toute idée d'induction dans le disque par le champ terrestre; elle a permis de porter à $6^m$ la distance entre les dynamos et le galvanomètre; de plus l'axe des dynamos était ainsi oblique par rapport à l'axe des bobines du galvanomètre.

La charge était fournie par une batterie de petits accumulateurs installée au laboratoire de M. Bouty.

Deux fils très soigneusement isolés à la gutta-percha et disposés parallèlement à une distance de $10^{cm}$ l'un de l'autre sur des supports de porcelaine garnis de tubes de caoutchouc, amenaient les deux pôles de la batterie sur la table portant les appareils. Ces pôles étaient fixés à des godets de mercure noyés dans un bloc de paraffine.

Dans toutes leurs parties voisines du circuit du galvanomètre (la distance minimum étant égale à $25^{cm}$), ces deux fils avaient été enfermés dans des tubes de verre paraffinés, enfermés eux-mêmes à l'intérieur de tubes de laiton reliés au sol.

Le fil qui faisait communiquer le balancier de charge avec le disque était protégé de la même façon.

Plusieurs séries ont été faites avec ce simple fil. Mais au moment de la charge oscillante, il arriva plusieurs fois que les pièces isolantes en ébonite, épaisses cependant de $2^{mm}$, furent percées par l'étincelle. Je dus les refaire et en dernier lieu je les doublai de feuilles de mica. Mais en même temps je remplaçai le fil par un tube de verre de $2^{mm}$ de diamètre intérieur, plein d'eau très légèrement acidulée. La résistance de ce tube est de 54000 ohms. Il

était entouré d'un écran électrique constitué par un tube de laiton.

La première fois que j'essayai la charge oscillante du disque au repos, le galvanomètre dévia de 200 divisions environ et, quand je changeai le signe de la charge, le spot se déplaça, en sens inverse, de 400 divisions. J'avais négligé de placer la bobine induite dans un écran électrique complet.

Cette bobine fut alors garnie sur sa face intérieure de deux couches de papier d'étain rabattues sur les joues latérales de façon à venir appuyer contre les couronnes de fonte qui sont toujours au sol.

Cette précaution ne réduisit pas très sensiblement la déviation.

Mais cette déviation restait la même si je supprimais la communication entre le disque et l'interrupteur. Elle était due à des effets d'influence de la moitié de l'interrupteur servant à la charge sur l'autre moitié où se trouve précisément la partie ouverte du circuit du galvanomètre.

En mettant un écran électrique tout autour de cette partie du circuit, la déviation se réduisit à 50 divisions environ. Un second écran formé d'une grande plaque métallique verticale, placée tout contre le palier qui supporte l'axe de l'interrupteur, réduisit encore cette déviation à 20 divisions.

Je mis très longtemps à trouver la cause de ces 20 dernières divisions. En procédant par éliminations successives, je trouvai enfin qu'elles étaient dues en partie à l'influence du fil qui reliait les couronnes de fonte au sol. Je supprimai ce fil et établis le courant des couronnes avec le tube qui servait d'écran au fil reliant le disque à l'interrupteur.

Enfin, une dernière déviation de 7 à 8 divisions se produisait quelquefois lorsque je chargeais le disque au repos et cessait si je faisais tourner le disque tout en continuant

à le charger. D'autres fois, c'était l'inverse qui se produisait. Cet effet était tellement bizarre et irrégulier que je ne pouvais en imaginer la cause. Après de longues recherches, qui paraîtront ridicules après coup, je trouvais ceci :

Les écrans entourant les différentes parties de l'interrupteur était simplement posés sur la table ou sur l'interrupteur. Le palier de l'axe de celui-ci se trouvait ainsi au sol ou bien isolé suivant qu'il touchait ou non les écrans. Lorsqu'il était isolé, la charge prise par influence par une extrémité de l'axe agissait, à l'intérieur même des écrans, sur la boucle de circuit du galvanomètre placée en face de l'autre extrémité de l'axe. Les trépidations de la table, causées par la rotation de la dynamo, produisaient ou détruisaient le contact entre des paliers et les écrans.

J'ai alors établi une liaison métallique vissée entre le sol et ces paliers, et l'effet a tout à fait disparu.

Les pôles de la pile de charge se trouvaient représentés par deux godets de mercure noyés dans un bloc de paraffine.

Deux autres godets semblables, reliés aux vis à piston du balancier $B_1$, étaient disposés en losange avec les premiers. L'un de ces godets était toujours relié au sol. Au moyen d'un contact double en ébonite on mettait un des pôles de la pile au sol, l'autre en relation avec le godet isolé.

Un contact en ébonite pareil au premier, mais avec les tiges métalliques disposées en sens inverse, permettait de renverser le signe de la charge, et ce changement pouvait se faire presque instantanément.

*Spire témoin.* — Enfin, sur le même bloc de paraffine, se trouvaient disposés deux godets reliés à un accumulateur.

Une spire de fil de cuivre de $\frac{4}{10}$ de millimètre de diamètre était fixée à demeure à l'intérieur des couronnes de

fonte, sur la partie cylindrique formée par l'alvéole où est enchâssée la bobine B.

Cette spire, que j'appellerai *spire témoin*, forme un circuit circulaire de $37^{cm}$ de diamètre, qui se trouve ainsi presque dans la même position que le disque tournant.

En changeant le sens des contacts de charge sur le bloc de paraffine, on pouvait envoyer dans la spire témoin un courant dont une boîte de résistance interposée réglait l'intensité. Ce courant était interrompu exactement comme la charge et l'on pouvait opérer la substitution sans aucun changement dans la marche des appareils.

En calculant l'intensité attendue pour le courant de convection, on pouvait, l'appareil ayant été étalonné par rapport à la spire témoin, envoyer dans celle-ci un courant d'intensité correspondante et comparer à chaque instant l'effet d'induction d'un courant de convection à celui d'un courant de conduction.

*Calcul des déviations attendues.* — On sait que l'intensité $i$ du courant de convection produit par une surface de largeur $l$, de longueur $ds$ se déplaçant dans le sens de $ds$ avec une vitesse $v$ et chargé à une densité superficielle $\sigma$ serait

$$i = \sigma v l.$$

Soient $r$ le rayon en un point du disque, $e$ l'épaisseur de la couche d'air entre le disque et les plateaux fixes, V le potentiel de charge en unités électromagnétiques C.G.S, $n$ le nombre de tours par seconde; on a

$$\sigma = \frac{V}{4\pi e},$$
$$V = 2\pi r n,$$
$$l = dr,$$

et le courant sera, pour une seule face du disque,

$$(1) \qquad i = \frac{Vn}{e}\int_{r_1}^{r_2} r\,dr,$$

$r_1$ et $r_2$ désignant les valeurs extrêmes du rayon entre lesquelles le disque est chargé.

L'intensité du courant est donc facile à calculer.

Mais il n'en est pas de même des effets d'induction de ce courant sur le circuit secondaire.

Pour des circuits de ce genre, l'expression du coefficient d'induction mutuelle est toujours compliquée et les résultats n'en sont qu'approchés.

L'intégration de pareilles fonctions aurait présenté de grandes difficultés.

Aussi, j'ai préféré procéder expérimentalement et demander à l'appareil lui-même une formule empirique capable de donner la valeur de la déviation correspondant à un courant d'intensité connue, circulant à l'intérieur de la fente des couronnes dans une spire de rayon connu.

*Étalonnage de l'appareil.* — Pour cela, j'ai disposé sur un disque d'ébonite une série de spires de fils de cuivre, concentriques au disque, et de diamètres décroissants depuis 365$^{mm}$ jusqu'à 110$^{mm}$, considérant *a priori* comme entièrement négligeable l'effet de la partie du disque comprise entre le centre et ce dernier diamètre. Ce disque était disposé à la place du disque tournant.

La méthode consistait à envoyer dans ces spires des courants d'intensité connue au moyen de l'interrupteur et à noter les déviations au galvanomètre.

Pour obtenir ces courants, j'employais comme source un accumulateur portatif ayant déjà servi quelques heures, de façon à avoir une force électromotrice assez constante.

Cette force électromotrice était, d'ailleurs, mesurée par une méthode d'opposition avant et après chaque opération.

Les bornes de l'accumulateur étaient reliées aux bornes d'une boîte de résistance et, successivement, aux extrémités des différentes spires de fil.

TABLEAU DE DÉVIATIONS POUR L'ÉTALONNAGE DE L'APPAREIL.

(*Force électromotrice* : $2^{volts},14$.)

| NUMÉRO des spires. | 100 OHMS. | | | | 200 OHMS. | | | | 1000 OHMS. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 243 | 246 | 236 | $9^{mm}$ | » | » | » | » | » | » | » | » |
| | 237 | 247 | 236 | | » | » | » | | » | » | » | |
| | 237 | 249 | 236 | | » | » | » | | » | » | » | |
| | 240 | 247 | 239 | | » | » | » | | » | » | » | |
| | 239 | 246 | 240 | | » | » | » | | » | » | » | |
| | 239 | 247 | 237 | | » | » | » | | » | » | » | |
| 5 | 283 | 223 | 280 | $61^{mm},5$ | 271 | 233 | 263 | $34^{mm},3$ | » | » | » | » |
| | 283 | 223 | 284 | | 269 | 233 | 264 | | » | » | » | |
| | 282 | 220 | 282 | | 267 | 230 | 263 | | » | » | » | |
| | 282 | 219 | 284 | | 267 | 230 | 263 | | » | » | » | |
| | 282,5 | 221 | 282,5 | | 268,5 | 234,5 | 263,2 | | » | » | » | |
| 4 | 327 | 159 | 315 | $168^{mm},3$ | 281 | 203 | 281 | $80^{mm},4$ | 249 | 231 | 245 | $15^{mm},6$ |
| | 330 | 158 | 316 | | 281 | 202 | 282 | | 249 | 231 | 245 | |
| | 331 | 156 | 321 | | 284 | 203 | 284 | | 248 | 230 | 243 | |
| | 333 | 154 | 327 | | 283 | 202 | 284 | | 248 | 230 | 242 | |
| | 330 | 156,7 | 320 | | 283 | 202 | 285 | | 248,5 | 230,5 | 243,7 | |
| | | | | | 282,4 | 202,4 | 283,2 | | | | | |

| | 2000 OHMS. | | | | 4000 OHMS. | | | | 10000 OHMS. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 210<br>208<br>208<br>206<br>—<br>208 | 240<br>240<br>240<br>240<br>—<br>240 | 210<br>209<br>208<br>210<br>—<br>209,2 | 31mm,4 | 220<br>218<br>217<br>217<br>—<br>218 | 238<br>235<br>236<br>233<br>—<br>235,5 | 217<br>222<br>217<br>223<br>—<br>219,7 | 16mm,7 | 227<br>222<br>223<br>223<br>223<br>—<br>223,6 | 220<br>220<br>220<br>220<br>220<br>—<br>220 | 226<br>229<br>232<br>232<br>235<br>—<br>230,8 | 6mm,7 |
| 2 | 155<br>150<br>152<br>151<br>—<br>152 | 263<br>262<br>264<br>265<br>—<br>263,5 | 160<br>155<br>153<br>151<br>151<br>—<br>155,4 | 109mm,8 | 189<br>189<br>188<br>189<br>—<br>188,7 | 244<br>244<br>244<br>243<br>—<br>243,7 | 190<br>190<br>187<br>187<br>—<br>188,5 | 55mm,1 | 208<br>209<br>210<br>211<br>—<br>209,5 | 230<br>233<br>234<br>233<br>—<br>232,5 | 214<br>213<br>212<br>212<br>—<br>212,7 | 21mm,4 |
| | 3000 OHMS. | | | | 6000 OHMS. | | | | 10000 OHMS. | | | |
| 1 | 345<br>348<br>349<br>350<br>350<br>—<br>348,4 | 129<br>124<br>119<br>115<br>111<br>—<br>119,6 | 330<br>333<br>339<br>341<br>342<br>—<br>337 | 223mm,1 | 294<br>293<br>291<br>290<br>292<br>—<br>292 | 178<br>175<br>173<br>173<br>171<br>—<br>174 | 281<br>283<br>288<br>287<br>288<br>—<br>285,4 | 114mm,7 | 268<br>265<br>267<br>267<br>265<br>—<br>266,4 | 194<br>191<br>192<br>192<br>192<br>—<br>192,2 | 260<br>260<br>262<br>264<br>263<br>—<br>261,8 | 71mm,9 |

La résistance de ces spires était tout à fait négligeable vis-à-vis de celles interposées sur la boîte de résistance.

D'autre part, ces résistances interposées, grandes vis-à-vis de la résistance intérieure de l'accumulateur, étaient du même ordre que celles interposées sur le circuit de l'accumulateur lorsqu'on en mesurait la force électromotrice.

On ne fait donc pas d'erreur appréciable en admettant, pour l'intensité des courants envoyés dans les spires étalons, le quotient de la force électromotrice mesurée par la résistance de la boîte.

Ceci posé, j'ai d'abord cherché pour quel nombre de tours de l'interrupteur l'effet d'induction produit par un même courant envoyé dans une même spire donnait un effet maximum.

J'ai commencé par cinq tours à la seconde jusqu'à vingt-deux. L'effet augmente jusqu'à dix-sept tours, et diminue au delà. En outre, il est plus grand d'un tiers en ajoutant sur le galvanomètre des effets de rupture au lieu de ceux de fermeture.

J'ai donc étalonné l'appareil avec une vitesse de dix-sept tours par seconde et fonctionnant à la rupture.

Lorsque j'ai ensuite opéré avec le disque tournant, j'ai fait varier le nombre de tours et j'ai essayé également l'effet de la charge ou de la décharge du disque. Mais après m'être assuré, par de nombreux essais, que ces variations n'avaient aucune influence sur le résultat cherché, j'ai opéré constamment à la rupture et avec dix-sept tours par seconde à l'interruption.

J'ai fait trois séries d'étalonnages. On trouvera pages 184 et 185 les chiffres relatifs à l'une de ces séries.

Ces chiffres représentent les lectures faites au galvanomètre de dix en dix secondes. Sans se préoccuper de la position du zéro on mettait l'interrupteur en marche, puis, la vitesse normale atteinte, on envoyait le courant dans

un sens à l'aide d'un commutateur bipolaire; quatre lectures étaient alors faites, puis le commutateur inversé et quatre nouvelles lectures faites; enfin, quatre autres lectures étaient encore faites après une seconde inversion. La moyenne de chacune de ces trois séries était prise et la déviation admise est la moyenne des différences entre les séries 1,2 et 2,3. On élimine ainsi l'erreur due au déplacement du zéro.

Il y avait six spires dont les rayons avaient les valeurs suivantes :

| Spires. | Rayons. |
|---|---|
| | mm |
| 1 | 182 |
| 2 | 150 |
| 3 | 117 |
| 4 | 86 |
| 5 | 70 |
| 6 | 56 |

Les deux autres séries ont été faites en modifiant les intensités. Voici les déviations moyennes résultant de ces trois séries pour chacune des spires :

*Force électromotrice : 2,14 volts.*

| Spires. | Résistance. | Déviation. |
|---|---|---|
| | ohms | mm |
| 1 | 10000 | 69 |
| 2 | 10000 | 21,8 |
| 3 | 10000 | 6,7 |
| 4 | 100 | 162 |
| 5 | 100 | 62 |
| 6 | 100 | 9 |

J'ai cherché par tâtonnement si une formule empirique ne pouvait pas relier ces déviations au diamètre des spires correspondantes. Toutes les formules qui s'appliquent bien aux trois premières spires donnent un résultat beaucoup trop faible pour les trois dernières.

On remarquera qu'à partir de la spire 4, les déviations

pour $\frac{1}{5000}$ d'ampère sont plus petites que $2^{mm}$. D'autre part, si l'on calcule l'intensité totale du courant de convection qui serait dû à la couronne comprise entre les spires 4 et 6, pour une vitesse de 120 tours par seconde et une charge de 6000 volts, conditions maximum dans lesquelles j'ai opéré, on trouve un nombre très inférieur à $\frac{1}{5000}$ d'ampère.

J'ai donc trouvé légitime de calculer le coefficient de l'appareil en négligeant les chiffres donnés par les trois dernières spires. D'ailleurs, j'ai intégré l'expression (1) (p. 182) à partir d'une limite inférieure justement égale au rayon de la spire 4.

J'ai alors adopté la formule empirique suivante

$$k = \frac{\alpha(b-r)}{i(r^2-a^2)},$$

dans laquelle $k$ est le coefficient cherché, $\alpha$ la déviation donnée par un courant d'intensité $i$ envoyé dans une spire de rayon $r$, $b$ le rayon moyen de la bobine induite et $a$ la valeur du rayon à partir de laquelle on néglige l'effet; tous ces nombres sont exprimés en unités C.G.S et $i$ en unités électromagnétiques C.G.S.

La valeur moyenne de $k$, calculée à l'aide de cette formule pour les moyennes fournies par les trois séries, est égale à 48266 et j'ai adopté la valeur 48000 pour simplifier les calculs ultérieurs.

*Calcul des déviations que devaient donner les courants de convection.* — Le coefficient $k$ étant ainsi calculé, si l'on veut connaître la déviation $\alpha$ que donnerait un courant d'intensité $i$ dans une spire de rayon $r$, on écrira

$$\alpha = \frac{ki(r^2-a^2)}{b-r}.$$

Pour une déviation infiniment petite, on aura

$$d\alpha = di\,\frac{k(r^2-a^2)}{b-r};$$

si l'on remplace $di$ par sa valeur tirée de l'expression précédemment établie, on a

$$d\alpha = \frac{k\mu n}{Ve} \frac{(r^2 - a^2)}{(b - r)} r\, dr.$$

et

$$\alpha = \frac{k\mu n}{Ve} \int_a^c \frac{r^2 - a^2}{b - r} r\, dr,$$

ce qui donne

$$(a^2 b - b^3) \log \frac{b-c}{b-a} - (a^2 - 3b^2)(a - c) - \frac{3}{2} b[(b-c)^2 - (b-a)^2] + \frac{1}{3}[(b-c)^3 - (b-a)^3];$$

en calculant cette expression pour

| | cm |
|---|---|
| $a$ .............................. | 8,6 |
| $b$ .............................. | 28 |
| $c$ .............................. | 18,5 |

on trouve, pour la valeur de l'intégrale,

$$A = 3267.$$

En calculant alors, d'après les données numériques de chaque expérience, le coefficient

$$B = \frac{k\mu n}{Ve}.$$

La déviation qu'on devrait observer dans chaque expérience sera égale au produit AB.

*Mesure du potentiel de charge.* — Le potentiel de charge était connu à 2 volts près par le nombre d'éléments pris sur la batterie, la force électromotrice de chaque élément étant toujours très voisine de 2, 2 volts.

Les potentiels utilisés étant d'au moins 4000 volts, aucun appareil de mesure ne m'aurait donné commodément sa valeur avec autant d'exactitude, je n'ai donc pas cherché à le mesurer. Mais il pouvait se produire des pertes le

long de la ligne qui mesure plus de $40^m$, et sur lesquels $12^m$ environ sont à l'extérieur des bâtiments.

Aussi, au début de chaque journée d'opération, je vérifiai la valeur du potentiel à l'aide d'un électromètre absolu système Bichat et Blondlot.

La formule de cet appareil est la suivante :

$$V^2 = 3786\,p \text{ grammes},$$

$V^2$ étant le carré du potentiel cherché.

Un miroir plan placé sur le fléau de l'appareil permet d'observer ses déviations par la méthode de Poggendorf.

En le sensibilisant au maximum on peut avoir, dans une lunette placée à $2^m$ du miroir, une déviation de dix divisions pour un milligramme. Le dixième de milligramme correspond, pour des potentiels de 15 C.G.S. électrostatiques, à des différences de 6 volts.

Cette vérification m'a servi à plusieurs reprises à indiquer des pertes sensibles qui provenaient toujours de la partie du circuit située à l'extérieur. Après de fortes pluies, en particulier, il se produisait des pertes de plus d'un tiers.

J'ai dû, à plusieurs reprises, changer les tubes de caoutchouc qui protégeaient le fil à son passage sur les supports en porcelaine.

Mais dans les calculs j'ai toujours pris, comme valeur du potentiel de charge, le produit du nombre des éléments par 2,2.

M. le Professeur Bouty, qui se servait de la même batterie, avait déterminé la valeur du potentiel de chaque série de 45 éléments et c'est à son obligeance que je dois le nombre précédemment indiqué.

*Mesure du nombre de tours du disque.* — Il aurait été bien difficile d'installer un compteur de tours directement sur l'axe du disque.

Si j'avais eu des résultats positifs, rendant utiles des

mesures rigoureuses, j'aurais cependant fait cette installation.

Mais les essais que j'ai faits ayant toujours été négatifs, je me suis contenté de la méthode suivante :

J'ai déterminé, pour différentes vitesses et avec différentes courroies, l'entraînement du disque par la dynamo, par une méthode stroboscopique.

Pour cela j'éclairais, à l'aide d'un miroir placé sur un diapason entretenu électriquement, les têtes d'acier poli des deux vis qui arrêtent la poulie d'ébonite sur le moyeu.

Ce diapason ($la_3$) fait 435 vibrations par seconde. Je modifiais la résistance des rhéostats de la dynamo motrice jusqu'à obtenir l'immobilité apparente des têtes de vis. J'avais ainsi un nombre de tours dont le double était un multiple de 435.

Je mesurais alors avec un compteur le nombre de tours de la dynamo. La poulie de celle-ci ayant un diamètre qui est exactement 5 fois plus grand que celui de la poulie du disque, j'avais du même coup l'ordre du multiple de 435 qui était le nombre de tours du disque, et la valeur de l'entraînement. Avec les cordes à boyaux soigneusement résinées et directes, il y avait une perte d'un dixième. Avec les mêmes cordes croisées, cette perte était sensiblement nulle, l'enveloppement des poulies étant beaucoup meilleur.

Ceci établi et vérifié à plusieurs reprises, je me suis contenté, dans la suite de mes opérations, de mesurer le nombre de tours de la dynamo, que je multipliais par 5 et dont je soustrayais un dixième quand la courroie était directe.

Ce nombre de tours variant un peu pendant la durée d'une expérience, je faisais une détermination au commencement, une au milieu et une à la fin, chacune durant trente secondes, le chiffre adopté étant la moyenne des trois nombres obtenus.

*Mesure de la distance des disques aux armatures.* — Ce n'était pas à proprement parler une mesure. Je réglais, au début, l'appareil à l'aide des épaulements vissés qu'on voit sur la *fig.* 9, de façon que la distance de chaque paroi du disque à la couronne en regard fût égale des deux côtés. Un pied à coulisse au dixième de millimètre suffisait à cet usage.

La valeur de $e$ était alors la moitié de la différence entre l'épaisseur du disque et la largeur de la fente ($8^{mm}$).

*Marche des expériences.* — Toutes les expériences ont été faites de la façon suivante :

On vérifiait en première ligne l'isolement du disque ; on vérifiait ensuite que le fonctionnement à blanc de chaque partie de l'appareil était sans influence sur le galvanomètre.

Pour cela, on faisait fonctionner l'interrupteur d'abord à blanc, puis en chargeant le disque au repos. On faisait la même vérification pour le moteur du disque et puis pour le mouvement du disque lui-même.

On faisait alors l'expérience complète :

Le disque et l'interrupteur étaient mis en fonctionnement. Il se produisait des impulsions dues à l'induction des circuits des dynamos, surtout de la grande. Le régime stable une fois établi dans les deux appareils tournants, l'aide placé au galvanomètre attendait que le spot fût stable depuis vingt à trente secondes.

On mettait alors le disque en charge avec un des pôles de la pile. Aussitôt après on mesurait la vitesse de rotation, la position du spot ayant été notée pendant cette opération, on inversait le pôle de charge et l'on notait au bout de vingt secondes la position du spot. Enfin une troisième inversion et une troisième lecture avaient lieu, pendant lesquelles on faisait une deuxième détermination de la vitesse.

Une troisième détermination était faite deux minutes après.

On arrêtait alors l'interrupteur et l'on vérifiait que le disque, encore en mouvement, était bien isolé et gardait sa charge quelques minutes sans perte appréciable. Puis on arrêtait le disque en le laissant en communication avec l'électroscope de façon à voir si l'arrêt ne modifiait rien dans l'isolement.

J'ai toujours opéré avec un aide au galvanomètre. L'expérience aurait été impossible à faire par une seule personne.

*Résultats.* — J'ai fait ainsi un assez grand nombre de séries, toutes négatives, avec un disque d'aluminium de $\frac{5}{10}$ de millimètre d'épaisseur, tournant entre les couronnes de fonte garnies de plateaux de verre de $2^{mm}$ d'épaisseur soigneusement gomme-laqués. Ces couronnes étaient destinées à la fois à augmenter la capacité du disque et à éviter des étincelles entre le disque et les couronnes de fonte qui étaient au sol.

Les déviations maxima obtenues étaient de $7^{mm}$ alors que le minimum calculé était de $37^{mm}$. De plus, le sens de ces déviations ne concordait qu'accidentellement avec le sens prévu.

*Objections diverses.* — J'ai alors montré mes résultats à M. le Professeur Pellat.

Il voulut bien me faire observer que la charge du disque pouvait aller se coller contre les faces de verre en regard qui formaient, avec la fonte située de l'autre côté, un condensateur de plus grande capacité. Dans ces conditions, le disque n'aurait pas été chargé.

Cependant ce disque, relié à l'électroscope, accusait une charge; mais celle-ci pouvait provenir des condensateurs de grande capacité formés par la partie du disque comprise entre les pièces d'ébonite E (*fig.* 9), le mica et les écrous de serrage reliés au sol.

*Première vérification.* — Pour voir ce qu'il en était, je déboulonnais les deux couronnes et l'une des extrémités

de l'axe de façon à pouvoir éloigner une moitié de l'appareil de l'autre, tout en les laissant parallèles entre elles. Il suffisait pour cela de faire coincer lentement deux pièces de bois reliées par un écrou entre les socles des deux couronnes.

Le disque fut chargé et relié à l'électroscope qui prit une certaine déviation.

J'éloignais alors très lentement l'une des moitiés de l'appareil de l'autre et constatais que la divergence des feuilles d'or augmentait.

Or, en éloignant le disque d'une des parois de fonte, je diminuais sa capacité et une partie de sa charge passait dans l'électroscope qui divergeait davantage.

Aucun effet analogue n'aurait été constaté si la charge avait été dans les parties du disque comprises entre l'ébonite, la capacité de ces parties ne variant pas dans cette vérification.

*Deuxième vérification.* — Malgré cette vérification qui me paraît décisive, je supprimai les plateaux de verre et essayai l'expérience. Mais la distance entre la fonte et le disque était trop faible ($3^{mm},75$) : l'étincelle éclatait, et aucune charge ne restait sur le disque.

Entre temps, j'avais, sur le conseil de M. Pellat, installé à poste fixe la spire témoin dont j'ai parlé plus haut, et dont l'usage a donné une bien plus grande netteté à mes expériences.

De plus, dans un mouvement brusque, je faussai complètement le disque d'aluminium.

J'en refis un autre de $1^{mm}$ d'épaisseur, plus lourd par conséquent, mais ne se gondolant pas par la rotation. Je cherchais à coller sur ce disque différents diélectriques pour éviter l'étincelle.

J'ai essayé successivement du mica de $\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur, de l'ébonite de $\frac{5}{10}$ de millimètre d'épaisseur, des feuilles de caoutchouc de $\frac{2}{10}$ de millimètre. Aucune de ces

substances n'a été suffisamment résistante pour supporter des vitesses de 120 tours ou même de 100 tours par seconde.

Le mica et l'ébonite se brisèrent en mille morceaux pour une vitesse de 80 tours environ. Le caoutchouc se décolla, s'allongea, vint frotter les couronnes et fut complètement déchiré.

J'essayai alors, sur le conseil de M. Carvallo, de répandre sur le disque du collodion ou une solution de caoutchouc.

Le collodion formait bien, après évaporation, une membrane extrêmement rigide, électrostatiquement parlant, mais, aux premières variations de température, cette membrane se décolla d'elle-même.

Je fus plus heureux avec le caoutchouc. Je réussis à former, par évaporation d'une solution dans la benzine cristallisable de caoutchouc pur, une membrane continue, extrêmement mince, mais cependant très suffisamment résistante à la fois à l'étincelle et à la rotation. Cette membrane n'a pas $\frac{5}{100}$ de millimètre d'épaisseur.

Un usage continu de ce procédé m'a permis de le perfectionner et d'en obtenir des résultats remarquables au double point de vue de l'isolement et de la rigidité électrostatique.

Les surfaces à isoler doivent d'abord être vernies à la gomme-laque. Il est indispensable que ce vernis ait été fait avec de l'alcool absolu. Dans tous les autres cas, la gomme-laque qui reste après évaporation de l'alcool est légèrement hydratée, et ceci suffit à donner des phénomènes d'électrolyse extrêmement gênants.

D'ailleurs, du vernis à 4 ou 5 pour 100 de gomme-laque est tout à fait suffisant. Sur cette première couche de vernis on répand de la solution de caoutchouc dans la benzine. Cette solution doit être faite à raison de 5 pour 100 de caoutchouc dit *pur para* dans de la benzine cristallisable. Les solutions toutes faites du commerce sont

en général, mélangées de nombreuses impuretés et donnent de très mauvais résultats.

Pour répandre également la solution sur toute la surface il est bon d'en verser un assez grand excès que l'on étend ensuite avec une lame flexible légère. Une lame de mica est tout à fait commode pour cet usage.

Il faut environ une heure pour que cette couche soit suffisamment sèche. Il faut alors la vernir à la gomme-laque. Cette précaution a pour effet à la fois d'augmenter la solidité de la couche et d'éviter que celle-ci se colle et, par suite, s'écorche contre tout ce qui la touche.

Si l'on a besoin d'une très grande rigidité, on peut superposer 2 ou 3 couches successives de caoutchouc et de vernis.

Par ce procédé je suis arrivé à avoir des disques qui conservaient des charges à 4000 ou 6000 volts pendant *plusieurs semaines*, et sans perte appréciable.

De plus, la rigidité électrostatique est telle qu'en touchant la surface de l'enduit, on ne décharge pas le corps qu'il protège, à moins que le potentiel dépasse 1000 ou 1500 volts environ.

J'ai fait, avec le disque ainsi préparé, une série d'expériences dans lesquelles plusieurs lectures de 10 en 10 secondes étaient faites pour chaque phase opératoire. De plus, dans cette série, on a substitué la spire témoin au disque tournant sans arrêter celui-ci, et vérifié que la spire témoin donnait bien la déviation attendue quand le disque ne donnait rien.

Les résultats de la série faite avec le disque nu pouvaient s'interpréter en disant que la charge n'est pas entraînée par le conducteur à la surface duquel elle se manifeste.

Ceux de la deuxième série pouvaient s'interpréter aussi en disant que ni le diélectrique, ni le conducteur, n'entraînent la charge manifestée à leur surface de séparation.

Mais ces objections conservent leur valeur pour les expériences de M. Rowland, en particulier pour celles faites à Baltimore, et dans lesquelles la couche métallique, chargée par influence, ne présente aucune partie isolée des autres.

*Troisième vérification.* — Toutefois, sur le conseil de M. le Professeur H. Poincaré, j'ai fait une expérience avec un disque en ébonite portant trois secteurs dorés isolés les uns des autres par des bandes radiales de $10^{mm}$ de large. Ce disque est aussi protégé par une membrane de caoutchouc. Chacun des secteurs est relié à une portion de bague métallique montée sur ébonite, ce qui forme une sorte de collecteur triphasé. L'intervalle entre les parties du collecteur est de $16^{mm}$.

L'isolement complet de toutes ces parties a été soigneusement vérifié. Le disque faisant 100 ou 120 tours par seconde, et l'interrupteur 17 tours, la phase de charge ou de décharge de durée $\frac{T}{2}$ correspond par conséquent à $\frac{1}{60}$ de seconde environ; comme le disque fait deux tours pendant cet intervalle, on est assuré que tous les secteurs étaient bien chargés ou déchargés à chaque phase de l'interruption.

De plus, en chargeant un seul des secteurs et faisant tourner le disque, je me suis assuré qu'aucune charge n'avait passé, par suite de la rotation, sur les autres secteurs.

Les résultats obtenus avec ce disque ont encore été négatifs. Cette fois cependant il semble bien certain que la charge est entraînée.

*Quatrième vérification.* — M. le Professeur Blondlot me fit alors observer que si le disque d'ébonite à secteurs isolés entraîne sa charge avec lui, la charge induite sur les armatures de fonte, qui sont continues, tourne en même temps que celle du disque. Comme elle est de signe contraire, elle produira un effet justement égal et de sens inverse. L'effet total observé sera encore nul.

J'ai alors garni la face interne des couronnes de fonte de lames de mica de $0^{mm},2$ d'épaisseur. Sur ces lames, soigneusement vernies, j'ai collé six secteurs de papier d'étain de $60^{o}$, séparés les uns des autres par des intervalles de $10^{mm}$, et séparément reliés au sol. Dans ces conditions, la charge induite ne peut être entraînée.

Une série d'expériences reprises avec cette disposition a donné des résultats identiques à ceux des séries précédentes.

*Cinquième vérification.* — M. Blondlot me fit une autre objection. Quand on envoie dans la spire témoin ou dans les spires du disque étalon des courants de conduction, ceux-ci sont équivalents à ce que l'on calcule pour l'effet total du disque agissant par convection. Ces courants de conduction sont de l'ordre de $2 \times 10^{-4}$ ampères, et, pour la valeur correspondante du champ, l'expérience montre que la perméabilité magnétique du fer est assez élevée.

Mais le disque tournant chargé équivaudrait à une nappe de courant, et la densité du courant, suivant chaque couronne élémentaire de la couronne dorée, est extrêmement faible, de l'ordre de $10^{-5}$ à $10^{-6}$ ampères. Or, nous ignorons ce que peut être la perméabilité du fer pour des champs très faibles; elle pourrait être très petite et exiger de plus un temps notable avant de s'établir.

Pour répondre expérimentalement, j'ai repris le disque d'ébonite étalon, sur lequel j'ai cousu, de centimètre en centimètre, des spires de fil de diamètre croissant de $17^{cm}$ à $37^{cm}$. Ces spires avaient de plus une section calculée de façon que leur résistance fût proportionnelle à l'intensité du courant de la spire correspondante et, par conséquent, en raison inverse du rayon de la couronne occupée par la spire.

Ces spires ont été réunies en dérivation, et j'ai mis aux deux extrémités de l'ensemble une force électromotrice telle que l'intensité totale réalisée équivalait à $\frac{1}{5000}$ d'ampère. D'ailleurs, cette intensité a été soigneusement mesu-

rée avec un galvanomètre Thomson, par une méthode différentielle.

Ce disque occupait la place du disque tournant et, traversé par ce courant interrompu toujours de la même manière, a donné une déviation très sensiblement identique à celle du même courant circulant dans une seule spire dont le diamètre est égal à la moyenne des dix autres, c'est-à-dire à $31^{mm},8$.

*Sixième vérification.* — Enfin une dernière objection s'est présentée.

Le disque était chargé et déchargé plusieurs fois par seconde. Le circuit de charge pouvait être tel que, pour une fréquence déterminée, la décharge devînt oscillante et, par conséquent, ne se fît plus qu'incomplètement. En même temps, la bobine induite, dont la self-induction est assez grande, pouvait présenter une constante de temps dont l'effet s'ajouterait à celui d'une décharge oscillante.

Le calcul ne pouvait rien donner de précis, à cause de la grande difficulté de mesurer ou de calculer avec quelque exactitude la capacité et la self-induction du circuit de charge ou du circuit induit avec son armature de fonte. Mais l'expérience directe suffit à écarter toute espèce de doute.

D'une part, j'ai dit que j'avais essayé l'effet de la variation de fréquence de l'interruption sur les spires témoins aussi bien que sur la charge du disque, pour des fréquences variant de cinq à vingt-deux secondes. Or, l'effet du disque tournant est resté toujours le même.

D'autre part, j'ai fait varier la valeur de la self-induction et de la capacité du circuit en substituant, à la résistance liquide à grande capacité de polarisation interposée entre le disque et l'interrupteur, plusieurs résistances très différentes.

J'ai mis :

1° Une bande d'ébonite frottée de graphite et présen-

tant une résistance approximative de 100000 ohms, avec une capacité presque nulle;

2° Un fil de fer de $\frac{1}{50}$ de millimètre de diamètre, de $3^m$ de long, roulé sur un cylindre d'ébonite, présentant une capacité nulle et une résistance de 900 ohms environ;

3° Ce même fil mis en tension avec un tube de verre de $30^{cm}$ de long, $4^{mm}$ de diamètre, contenant une solution de sulfate de cuivre à 10 pour 100.

Des expériences ont été faites avec chacune de ces trois modifications. Et, chaque fois, on a essayé les fréquences d'interruption de 5 à 22.

Les résultats ont été constamment les mêmes, toujours négatifs.

Voici maintenant les chiffres relatifs à différentes séries :

J'ai adopté les notations suivantes:

$\mu$ + ou — potentiel et signe de la charge;
N nombre de tours par seconde du disque;
$n_r$ ou $n_f$ nombre de tours par seconde de l'interrupteur fonctionnant à la rupture ou à la fermeture;
R + rotation du disque dans le sens d'une vis à droite;
R — rotation du disque dans le sens d'une vis à gauche;
B valeur du coefficient $\frac{k\mu n}{Ve}$;
$A = 3267$;
$\delta$ + déviation attendue vers les chiffres croissants de l'échelle graduée;
$\delta$ — déviation attendue en sens inverse;
$\delta'$ + ou — déviation observée;
$\sigma$ densité superficielle.

J'indique, de plus, les lectures faites en mettant simplement au-dessus de chaque chiffre ou colonne la désignation de la phase expérimentale correspondante.

Je donne seulement six exemples. Les cinq premiers sont choisis comme représentant la moyenne.

Le sixième est, au contraire, un des plus mauvais, au point de vue de la stabilité du galvanomètre.

*Séries avec le disque d'aluminium de $\frac{5}{10}$ de millimètre d'épaisseur tournant entre deux plateaux de verre.*

| 1. $\mu = 4200$ volts. | N = 121 tours. | | | R +. | $n_r = 17$. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Petite dynamo (1). | Disque immobile, chargé avec l'interrupteur (2). | | | Grosse dynamo (3). | Charge du disque en mouvement (4). | | |
| | $\mu+$ | $\mu-$ | $\mu+$ | | $\mu+$ | $\mu-$ | $\mu+$ |
| 335 | 346 | 345 | 343 | 370 | 367 | 372 | 373 |

$B = 108, 10^{-4}$. A = 3267.

$\delta = +35,5$. $\sigma = 5,6$.

$\delta' = +2$.

*Série qualitative pour essayer l'influence de la valeur de n.*

| 2. $\mu = 4500$ volts. | N = 112 tours. | | | R +. | $n_f = 9$. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (1). | (2). | | | (3). | (4). | | |
| | $\mu-$ | $\mu+$ | $\mu-$ | | $\mu-$ | $\mu+$ | $\mu-$ |
| 293 | 328 | 327 | 325 | 293 | 300 | 297 | 301 |

$\delta$ —.

$\delta'$ — 3,5. $\sigma = 6$.

3. $\mu = 5100$ volts. N = 122 tours. R —. $n_r = 17$.

| (1). | (2). | | | (3). | (4). | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\mu+$ | $\mu-$ | $\mu+$ | | $\mu+$ | $\mu-$ | $\mu+$ |
| 330 | 332 | 335 | 337 | 265 | 266 | 269 | 268 |

$B = 159 \times 10^{-4}$ A = 3267.

$\delta = -51,9$.

$\delta' = +2$. $\sigma = 6,8$.

4. $\mu = 5100$ volts. N = 102 tours. R +. $n_f = 17$.

| (1). | (2). | | | (3). | (4). | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\mu-$ | $\mu+$ | $\mu-$ | | $\mu-$ | $\mu+$ | $\mu-$ |
| 212 | 214 | 214 | 216 | 290 | 289 | 282 | 284 |

$B = 1336 \times 10^{-5}$ A = 3267.

$\delta = -43,6$.

$\delta' = -4,5$. $\sigma = 6,8$.

*Exemple de séries avec un disque d'aluminium de* 1mm *d'épaisseur, recouvert de caoutchouc.*
*Les couronnes de fonte nues. Lectures de* $10^s$ *en* $10^s$.

| $\mu = 4200$. | $N = 97$. | | | R +. | $n_r = 17$. | | | $\sigma = 3,1$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Petite dynamo (1). | Charge du disque au repos (2). | | | Grosse dynamo (3). | Charge du disque en mouvement (4). | | | Spire témoin, $\frac{1}{10\,000}$ d'ampère (5). | |
| | μ+ | μ− | μ+ | | μ+ | μ− | μ+ | − | + |
| 176 | » | » | » | » | » | » | » | » | » |
| 175,5 | 173 | 175 | 174 | 242 | 246 | 245 | 248 | 153 | 175 |
| 176 | 174 | 177 | 175 | 242 | 247 | 250 | 249 | 155 | 177 |
| 174,5 | 174 | 174 | 173 | 243 | 247 | 253 | 250 | 154 | 180 |
| 174 | 173 | 173 | 175 | 243 | 246 | 251 | 247 | 154 | 180 |
| | » | » | » | » | 247 | 254 | 250 | » | » |
| | » | » | » | » | » | 246 | » | » | » |
| | 173,5 | 174,7 | 174,7 | | 246,6 | 249,8 | 248,8 | 154 | 178 |

$B = 611 \times 10^{-5}$.  $A = 3267$.

$\delta = +19,9$.

$\delta' = +2$.

*Exemples de séries avec le disque d'ébonite à secteurs isolés. Lectures de* $10^s$ *en* $10^s$.

$\mu = 4500$. N = 121,6. R —. $n_r = 17$. $\sigma = 3,9$.

| (1). | (2). | | | (3). | (4). | | | (5). | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\mu+$ | $\mu-$ | $\mu+$ | | $\mu+$ | $\mu-$ | $\mu+$ | $-$ | $+$ |
| 359 | 375 | 367 | 360 | 423 | 425 | 435 | 434 | 403 | 430 |
| 358 | 370 | 363 | 359 | 425 | 424 | 430 | 433 | 403 | 430 |
| 358 | 371 | 361 | 360 | 428 | 424 | 429 | 432 | 405 | 429 |
| 358 | 369 | 360 | 359 | 425 | 424 | 435 | 430 | » | » |
| | 371,2 | 362,7 | 359,5 | | 424,2 | 433 | 432,2 | 403,6 | 429,6 |

$B = 973 \cdot 10^{-5}$. A = 3267.

$\delta = -31,8$.

$\delta' = +4,8$.

# RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES OSCILLATIONS ÉLECTRIQUES D'ORDRE SUPÉRIEUR,

PAR M. LAMOTTE.

## INTRODUCTION.

La théorie des oscillations électriques a été créée presque en même temps par Sir William Thomson et par Kirchhoff [1]. Leurs Mémoires ont paru à quelques mois de distance et sont du reste tout à fait indépendants l'un de l'autre.

Thomson ne traite qu'un cas très particulier : celui d'un condensateur se déchargeant à travers un circuit métallique fermé. Ce circuit présente une induction propre de valeur quelconque, mais la capacité en est supposée négligeable vis-à-vis de celle du condensateur.

Soient :

C la capacité du condensateur (exprimée en unités du système électromagnétique);

L le coefficient d'induction propre du circuit;

R sa résistance;

la décharge est oscillatoire quand ces quantités satisfont à l'inégalité

$$\frac{1}{CL} - \frac{R^2}{4L^2} > 0$$

et la période T des oscillations est donnée par l'expression

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{1}{CL} - \frac{R^2}{4L^2}}}.$$

En général dans les circuits entièrement métalliques, le

(1) W. THOMSON, *Ph. Mag.*, 4e série, t. V, p. 393; 1853. *Math. and Phys. Papers*, t. I, p. 540. — KIRCHHOFF, *Pogg. Ann.*, t. C, p. 193 et 351; t. CII, p. 529. *Ges. Abh.*, p. 131, 154-182.

terme $\frac{R^2}{4L^2}$ est petit, et l'on obtient une approximation suffisante en se bornant à prendre

$$T = 2\pi\sqrt{CL}.$$

Le calcul de Thomson ne fait prévoir que cette période unique.

Kirchhoff traite un problème plus général. Il n'impose aux propriétés du circuit qu'une seule restriction : le circuit est formé par un conducteur filiforme, c'est-à-dire que la section est toujours très petite par rapport à la longueur. De plus, deux points de ce conducteur ne doivent être jamais à une distance petite par rapport à la longueur, comptée sur l'axe du fil, qui les sépare.

Kirchhoff tient compte de la capacité du fil : il résulte de la présence de cette capacité, comme il est aisé de le voir, que l'intensité du courant n'est pas constante le long du fil. Il a donné ainsi une théorie très complète de la propagation du mouvement électrique dans les fils, théorie à laquelle on n'a rien ajouté depuis. Il a démontré, en particulier, que la vitesse de propagation d'une onde électrique le long d'un fil est égale au rapport de l'unité de quantité d'électricité électromagnétique à l'unité électrostatique, très voisine de la vitesse de propagation de la lumière dans le vide, indépendante de la section du fil, de sa résistance et de l'intensité absolue. Il a également montré que les ondes devaient se réfléchir à l'extrémité d'un fil, libre ou reliée au sol.

Malgré tous ces résultats intéressants, il ne semble pas que la théorie de Kirchhoff se soit vulgarisée au même degré que celle de Thomson, peut-être parce qu'elle est présentée sous une forme mathématique plus compliquée. D'autre part, avant les travaux de Hertz, on ne disposait d'aucune méthode expérimentale susceptible de donner une vérification complète de cette théorie. Les périodes des oscillations électriques qu'on savait obtenir étaient

trop grandes pour qu'on pût étudier les ondes stationnaires, étude qui fournit le procédé de vérification le plus commode. Dans les conditions expérimentales où ont été effectuées les expériences antérieures à celles de Hertz, les formules de Kirchhoff et de Thomson conduisent pratiquement aux mêmes résultats. En effet, les variations de l'intensité le long du circuit ne sont sensibles que dans des circuits très longs, à moins que les oscillations ne soient extrêmement rapides. Nous savons même aujourd'hui préciser davantage cette condition : il faut que la longueur d'onde des oscillations soit du même ordre de grandeur que la longueur du circuit.

C'est, en effet, en répétant les expériences de Hertz qu'on a reconnu l'insuffisance de la formule de Thomson. Nous venons de dire que la théorie de Thomson fait prévoir l'existence d'une seule période d'oscillation. La théorie de Kirchhoff, au contraire, indique l'existence d'une série d'ondes de périodes décroissantes, périodes qu'elle permet de calculer. Ce résultat est commun d'ailleurs à toutes les théories qui tiennent compte de la variation de l'intensité le long du circuit.

Or dans toutes les expériences qui ont été faites sur la propagation des ondes hertziennes dans les fils, on a constaté l'existence de plusieurs systèmes d'ondes de longueur décroissante.

Il était tout naturel de rapprocher ces ondes des harmoniques acoustiques, et c'est ce qu'on a cherché à faire. Mais les tentatives faites dans cette voie n'ayant pas permis de retrouver les lois simples des harmoniques acoustiques, on a renoncé à cette manière de voir, peut-être trop vite, comme on le verra plus loin.

Mon attention a été attirée sur ce sujet, lors de mon séjour à Leipzig, par M. le Professeur Drude (actuellement à Giessen). Le présent Travail a été commencé, sous ses auspices, à l'Institut de Physique de l'Université de Leipzig, dirigé alors par feu le Professeur G. Wiedemann. Je suis

heureux d'exprimer ici ma reconnaissance à M. le Professeur Wiedemann et à M. le Professeur Drude pour le bienveillant accueil que j'ai reçu dans leurs laboratoires et pour l'intérêt qu'ils ont accordé aux débuts de mes recherches.

Les résultats des expériences que j'ai effectuées à Leipzig ont été publiés dans une Note des *Wiedemanns Annalen* (¹)

Elles ont été reprises et complétées au Laboratoire d'Enseignement physique de la Sorbonne, dirigé par M. le Professeur Bouty. C'est pour moi un devoir bien agréable d'adresser à M. Bouty mes remercîments les plus sincères pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et pour les précieux conseils que j'ai reçus de lui toutes les fois qu'ils m'ont été nécessaires.

Il n'est peut-être pas inutile de faire remarquer que les recherches qui vont être décrites sont avant tout d'ordre expérimental. On pourrait dire, à certains égards, qu'elles commencent là où finissent les recherches théoriques. Les conditions aux limites ont ici une importance très grande, prépondérante même, et il n'est pas toujours facile de les connaître *a priori* : l'expérience doit nous fournir ces conditions, avant que nous puissions les introduire avec sécurité dans le calcul.

Pour ne rien préjuger sur la nature des ondes qui accompagnent l'onde fondamentale, nous les appellerons *ondes supérieures;* la seule analogie que rappelle cette expression, c'est que les vibrations acoustiques de période plus courte correspondent à des sons plus élevés.

## I. — Distinction entre le problème de la résonance multiple et le problème des ondes supérieures.

*Expériences de MM. Sarasin et de la Rive : résonance multiple.* — En répétant les expériences de Hertz

(¹) M. Lamotte, *Ueber elektrische Oberschwingungen* (*Wied. Ann.*, t. LXV, p. 91-105; 1898).

sur les ondes électriques stationnaires produites par la réflexion, MM. Sarasin et de la Rive observèrent le phénomène auquel ils ont donné le nom de *résonance multiple* (¹).

Ils constatèrent que, pour un même résonateur, l'internœud avait une valeur constante, quel que fût le vibrateur employé, et aussi que l'internœud observé variait d'une manière continue avec les dimensions du résonateur, le vibrateur restant le même. Ils en concluèrent que : « Dans le mouvement oscillatoire électrique qui émane d'un excitateur hertzien, on peut révéler une *onde de grandeur quelconque entre certaines limites*. Le système ondulatoire produit par l'excitateur doit, par conséquent, contenir toutes les longueurs d'onde possibles entre ces limites, chaque résonateur choisissant dans cet ensemble complexe, pour en montrer les ondes stationnaires, l'ondulation dont la période correspond à la sienne propre. C'est ce qu'on peut appeler la *résonance multiple*, comme on a déjà appelé *résonateurs* les appareils destinés à mettre en évidence ce mouvement ondulatoire électrique lui-même. »

*Recherches expérimentales et théoriques de M. Bjerknes.* — M. Bjerknes (²) a donné une interprétation toute différente du phénomène de la résonance multiple. D'après lui, l'excitateur émet une ondulation de période unique, mais fortement amortie. Les oscillations des résonateurs sont beaucoup moins amorties, et c'est à cette différence d'amortissement qu'il faut attribuer la résonance multiple. En fait, M. Bjerknes a déterminé par

---

(¹) SARASIN et DE LA RIVE, *Résonance multiple des oscillations hertziennes* (*Arch. des Sc. ph. et nat.*, t. XXIII, p. 113; 1890).

(²) BJERKNES, *Ueber die Dämpfung schneller elektrischer Schwingungen* (*Wied. Ann.*, t. XLIV, p. 74-92; 1891). — *Ueber die Erscheinung der multiplen Resonanz elektrischer Wellen* (*ibid.*, p. 92-109). — *Ueber den zeitlichen Verlauf der Schwingungen im primären Hertz'schen Leiter* (*ibid.*, p. 513-527).

l'expérience le décrément des oscillations de l'excitateur et le décrément des oscillations du résonateur et vérifié que le premier était, en général, beaucoup plus grand.

Il est indispensable de faire remarquer ici que le problème des ondes supérieures reste tout à fait en dehors de la théorie de M. Bjerknes, ainsi que lui-même le déclare expressément ([1]).

Il admet, en effet, que le mouvement électrique dans le résonateur est caractérisé par une variable $\varphi$ qui vérifie l'équation différentielle

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2\beta\frac{d\varphi}{dt} + (b^2 + \beta^2)\varphi = F(t), \tag{1}$$

où F désigne une fonction de la forme particulière

$$F(t) = A e^{-\alpha t} \sin(at + h). \tag{2}$$

Il ajoute :

« Cependant il est possible et même vraisemblable que l'équation (2) ne donne pas une représentation complète des phénomènes dont l'oscillateur est le siège. Par exemple, la théorie fait prévoir l'existence d'ondes supérieures qu'exclut le choix de la fonction F....

» ... Pour éviter la production de ces ondes supérieures exclues de l'équation (1), il est avantageux, sinon absolument nécessaire, de constituer le résonateur par un fil relativement fin et en même temps par des capacités assez grandes aux extrémités. »

Au point de vue expérimental, il est facile de distinguer les deux problèmes. Les ondes supérieures forment une série discontinue, leurs périodes variant par sauts brusques; d'après la théorie de MM. Sarasin et de la Rive, l'excitateur émettrait toutes les longueurs d'onde possibles comprises entre certaines limites. La considération des ondes supérieures généralise le problème de la résonance multiple, qui peut avoir lieu et a lieu, en effet,

---

([1]) BJERKNES, *Ueber elektrische Resonanz* (*Wied. Ann.*, t. LV, p. 121).

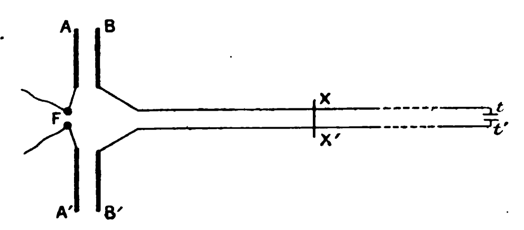
autour de la longueur d'onde propre à chaque vibration supérieure. La question se poserait donc de la manière suivante : L'excitateur émet-il une série de périodes uniques discontinues, ou une série de groupes de périodes ? Ou, pour parler le langage de l'Optique, le spectre de l'excitateur est-il un spectre de lignes ou un spectre de bandes (¹)?

### RECHERCHES ANTÉRIEURES.

*Expériences de Lecher.* — L'appareil de Lecher (²), destiné à produire des ondes électriques se propageant dans les fils, est aujourd'hui classique.

Deux plaques métalliques A, A′ sont réunies à deux tiges métalliques qui se terminent par deux boules formant exploseur F (*fig.* 1) : ces deux boules sont reliées aux

Fig. 1.




pôles d'une bobine d'induction. En face de ces plaques A, A′ s'en trouvent deux autres B et B′, parallèles respectivement à A, A′ et desquelles partent deux fils qui sont tendus parallèlement l'un à l'autre. Quand on fait fonc-

(¹) Il ne s'agit ici que d'une comparaison de langage, ne comportant pour le moment aucune identification des deux ordres de phénomènes. Il est à remarquer, en outre, que nos idées sur la constitution des raies spectrales se sont beaucoup modifiées à mesure que les méthodes expérimentales se sont perfectionnées : rien ne prouve que nos idées sur les périodes des oscillations électriques n'auront pas à subir une transformation analogue.

(²) LECHER, *Eine Studie über elektrische Resonanz* (*Wied. Ann.*, t. XLI, p. 850-870 ; 1890).

tionner la bobine, les étincelles éclatent en F : des oscillations se propagent dans les fils. Un tube à gaz raréfié sans électrodes s'illumine quand on le pose sur ces fils ou même quand on l'en approche à quelques centimètres. Mais si l'on réunit deux points correspondants (c'est-à-dire situés à la même distance des plaques secondaires B, B′) par un fil ou *pont* conducteur XX′, la luminescence s'éteint en général. Si l'on déplace le pont le long des fils, on constate que le tube s'illumine de nouveau pour certaines positions bien définies du pont.

D'après Lecher, il y a, pour ces positions du pont, résonance entre les deux circuits partiels que forment les portions des fils situées de part et d'autre du pont, et, en effet, il faut, pour rétablir la luminescence, déplacer ce dernier quand on fait varier sa longueur. Si l'on relie une capacité aux extrémités $t$, $t'$, il faut, pour que le tube s'illumine de nouveau, déplacer le pont d'une longueur qui varie avec la valeur de la capacité (1).

Les positions du pont pour lesquelles on observe la luminescence du tube se groupent en systèmes de points sensiblement équidistants. On reconnaît les positions appartenant à un même système, en ce qu'on peut y placer simultanément des ponts sans faire disparaître la luminescence (2).

Par analogie avec les vibrations acoustiques, on peut dire que ces positions du pont (ou des ponts) représentent des *nœuds* des vibrations électriques correspondantes. L'amplitude des oscillations de potentiel est constamment

(1) Il est à noter qu'une capacité de valeur notable peut, dans ces conditions, jouer le même rôle qu'un pont conducteur. La valeur de la capacité qui suffit pour cela est même beaucoup moins grande qu'on ne le croirait *a priori*. (M. L.)

(2) Tout ceci n'est qu'approximatif; il y a lieu de faire des corrections assez importantes pour tenir compte de la longueur des ponts. (Lecher.)

nulle en ces points, comme l'amplitude du déplacement est nulle aux nœuds des ondes acoustiques ([1]).

« Ces nœuds délimitent des systèmes partiels qui sont en résonance l'un avec l'autre, en entendant le mot de *résonance* dans son sens le plus large; l'une des périodes possibles de l'un des circuits est égale à l'une des périodes possibles de l'autre. »

Il faut encore rappeler deux observations de Lecher sur lesquelles on reviendra plus loin. Lorsque le tube s'illumine, on peut l'approcher très près du pont sans qu'il s'éteigne. L'addition d'une capacité aux extrémités des fils a moins d'influence sur les ondes courtes.

*Expériences de Rubens* ([2]). — Les expériences de Rubens sont en principe analogues à celles de Lecher, à cela près qu'il emploie comme indicateur d'ondes une résistance bolométrique. Cette résistance bolométrique n'est pas reliée directement aux fils parallèles, ce qui modifierait leur régime d'oscillation, mais aux *bouteilles de Leyde*. Ces bouteilles de Leyde sont formées simplement par l'extrémité du fil relié au bolomètre, enroulée en boucle autour d'un fragment de tube capillaire. Ces tubes capillaires sont enfilés chacun sur l'un des fils parallèles qui forme l'armature interne. La capacité de ces bouteilles est assez faible pour que leur présence en un point des fils ne provoque aucune perturbation dans le régime oscillatoire. Les oscillations se transmettent au fil bolométrique à la faveur de l'induction électrostatique qui s'exerce entre les deux armatures des bouteilles. On note les élon-

---

([1]) Cette définition a prévalu sur celle de Lecher, qui appelle ces points *ventres* et *nœuds*, ceux où les oscillations de potentiel présentent un maximum d'amplitude, comme les oscillations de pression aux nœuds dans les tuyaux sonores. Comme, au fond, il n'y a aucune raison théorique de préférer une définition à l'autre, pourvu qu'on reste fidèle au choix fait d'abord, j'ai conservé celle qui est devenue courante.

([2]) RUBENS, *Ueber stehende elektrische Drahtwellen und deren Messung* (*Wied. Ann.*, t. XLII, p. 154-165; 1891).

gations du galvanomètre inséré dans le circuit du bolomètre, pour une série de positions du pont : quand ce pont se trouve sur un nœud, l'élongation du galvanomètre passe par un maximum.

Dans l'appareil de Rubens, les plaques secondaires sont beaucoup plus petites que les plaques primaires. C'est sans doute par cette circonstance qu'il faut expliquer l'un des résultats obtenus. Rubens a trouvé, en effet, que la distribution des nœuds, c'est-à-dire la longueur d'onde des diverses vibrations, variait avec la distance des plaques primaires ; le nombre des systèmes de nœuds observés augmentait quand on diminuait cette distance.

Rubens pensait observer les vibrations de l'excitateur de Hertz, formé par les plaques primaires et les tiges qui les relient à l'étincelle. Nous verrons que cette supposition n'est pas vraie d'une manière absolue et que ces vibrations ne sont pas les seules qui puissent se manifester.

Rubens confirme, d'autre part, l'observation faite par Lecher, que l'adjonction d'une capacité à l'extrémité des fils équivaut à un accroissement de longueur. Cette longueur de fil *équivalente* au condensateur varie avec la longueur d'onde de l'oscillation considérée : cependant, à titre de première approximation, on peut regarder cette longueur équivalente comme indépendante de la période.

Il suffit de rapprocher cette hypothèse de la remarque faite ci-dessus, en note, pour voir tout de suite qu'elle ne saurait être exacte d'une manière générale. Un condensateur de capacité notable se comporte comme un pont conducteur, c'est-à-dire qu'il détermine la formation d'un nœud aux points d'attache. Or, à l'extrémité des fils sans capacité, il y avait un ventre : dans ce cas, la longueur du fil équivalente au condensateur est donc d'un quart de longueur d'onde, et dépend par conséquent de la période.

Moyennant cette hypothèse, Rubens calcule les longueurs *réduites* des portions des fils parallèles qui se trouvent de part et d'autre de la position du pont corres-

pondant à un maximum : cette longueur réduite est égale à la longueur réelle des fils, augmentée de la longueur équivalente à la capacité. Il se trouve que ces longueurs réduites de part et d'autre du nœud sont entre elles comme des nombres impairs simples, $2n-1 : 2m-1$; le maximum est d'autant plus net que les termes du rapport sont plus petits.

Les mesures de Rubens ont été effectuées avec le plus grand soin et une grande habileté, mais elles n'ont porté que sur des fils relativement courts et ne représentent à ce point de vue qu'un cas particulier.

*Expériences de Cohn et Heerwagen* (1). — Si les circuits situés de part et d'autre du pont, dans les expériences de Lecher, sont en résonance, on peut calculer leur période commune en considérant seulement le circuit terminal. La forme de ce circuit est simple; il ne comprend pas d'étincelle et, par suite, se prête plus aisément au calcul. Ce calcul et les expériences de vérification ont été effectués par Cohn et Heerwagen.

Ces physiciens prennent comme point de départ les équations de Hertz, qui donnent la distribution des vecteurs électrique et magnétique autour d'une vibration électromagnétique rectiligne, et dans l'intervalle des armatures d'un condensateur circulaire. Au moyen de ces équations, ils calculent l'énergie électromagnétique contenue d'une part entre deux plans perpendiculaires aux fils parallèles, d'autre part entre les plans des armatures des condensateurs. Puis ils écrivent que l'énergie électromagnétique totale du système est invariable, en faisant les deux hypothèses suivantes :

1° Les deux systèmes, fils parallèles d'une part, condensateur de l'autre, ne s'influencent pas mutuellement;

2° La capacité du condensateur est égale à sa capacité électrostatique.

(1) Cohn et Heerwagen, *Periode sehr schneller Schwingungen* (*Wied. Ann.*, t. XLIII, p. 343; 1891).

De plus, la différence de potentiel entre les extrémités des fils est égale à la différence de potentiel entre les armatures du condensateur.

Soient :

$\lambda$ la longueur d'onde de l'oscillation considérée ;

$c$ la capacité (en centimètres) du condensateur terminal ;

$b$ l'écartement des fils parallèles ;

$a$ le rayon de leur section ;

$z$ la distance du premier nœud de l'oscillation au condensateur terminal.

Ces grandeurs doivent être liées par la relation

$$\operatorname{tang}\frac{2\pi z}{\lambda} = \frac{\lambda}{2\pi c\, 4\log\frac{b}{a}},$$

équation qui peut s'écrire aussi

$$\frac{2\pi z}{\lambda}\operatorname{tang}\frac{2\pi z}{\lambda} = \frac{z^2}{c\, 4z\log\frac{b}{a}} = \frac{z^2}{c\mathrm{L}}.$$

Or $4z\log\frac{b}{a}$ représente le coefficient d'induction propre L du système des fils parallèles sur la longueur $z$. Si $z$ est petit vis-à-vis de $c\log\frac{b}{a}$, $\pi z$ sera petit vis-à-vis de $\lambda$, et l'on pourra confondre $\operatorname{tang}\frac{\pi z}{\lambda}$ avec son argument.

L'équation ci-dessus se réduit alors à celle de Thomson

$$\lambda = 2\pi\sqrt{c\mathrm{L}}.$$

Cette remarque précise les conditions dans lesquelles la formule de Thomson conduira à des résultats à peu près exacts : il faut que la longueur du circuit $z$ soit assez petite vis-à-vis de la longueur d'onde $\lambda$ pour que $\operatorname{tang}\frac{\pi z}{\lambda}$ puisse être confondu avec son argument. Or cette condition n'est jamais remplie dans les expériences sur les ondes propagées dans les fils ; la longueur des fils est nécessaire-

ment du même ordre de grandeur que la longueur d'onde.

D'après Cohn et Heerwagen, les ondes supérieures ne sont pas harmoniques; les intervalles extrêmes sont plus petits qu'une demi-longueur d'onde et sont, en général, avec celle-ci dans un rapport irrationnel.

Quoique cette conclusion soit exacte, elle ne découle pas immédiatement des expériences, ou tout au moins celles-ci sont insuffisantes pour donner lieu à une conclusion générale. Par suite de la présence des condensateurs, les intervalles extrêmes ne sauraient être égaux à une demi-longueur d'onde. D'autre part, l'emploi d'un seul pont entraîne un changement du système vibrant à chaque déplacement de ce pont.

Les valeurs de $z$ calculées par la formule, d'après les valeurs observées de $\lambda$, concordent d'une manière aussi exacte qu'on peut l'attendre avec celles qui sont mesurées directement.

On peut appliquer la formule au circuit formé par les plaques A, A′, B, B′, l'étincelle et les fils jusqu'au pont, en supposant que les couples de plaques constituent un système de condensateurs réunis en cascade par l'étincelle. La formule permet alors de calculer la distance $z'$ du premier nœud de la vibration de longueur d'onde $\lambda$ aux plaques secondaires. Les résultats s'accordent avec ceux de l'expérience. Comme les vibrations primaires (vibrations du circuit formé par les plaques A, A′ et l'étincelle) sont très amorties, la période du système entier n'est que fort peu influencée par celle du primaire.

*Expériences de Salvioni* (1). — Les calculs et les ex-

(1) Salvioni, *Sulla condizione che determina la posizione* [illegible] *primo nodo nelle onde elettriche studiate da Lecher* ([illegible] *dell' Acc. dei Lincei*, t. I, 1er sem., 7, p. 206-214; 1892. — [illegible] *l'aggiunta di una capacità si spostino i nodi delle onde* [illegible] *stazionarie nei fili conduttori* (*ibid.*, p. 250-253). — [illegible] *onde elettriche stazionarie*. Perugia, Boncompagni: [illegible]

périences de Salvioni sont une généralisation de ceux de Cohn et Heerwagen. Comme il vient d'être dit, on peut regarder les plaques de l'appareil de Lecher comme constituant deux condensateurs réunis en cascade, en attribuant à l'étincelle les propriétés d'un conducteur. Salvioni traite le problème dans le cas où l'étincelle n'est plus au voisinage immédiat des plaques, mais où ses pôles sont reliés aux plaques primaires par des fils parallèles de longueur $x$ : ces fils ont même rayon et même écartement que les fils secondaires.

En conservant les notations du paragraphe précédent, Salvioni obtient, par un calcul analogue à celui de Cohn et Heerwagen, l'équation

$$\operatorname{tang}\frac{\pi(z'+x)}{\lambda} = \frac{\lambda}{8\pi C \log\frac{b}{a}}\left[1 - \operatorname{tang}^2\frac{\pi(z'-x)}{\lambda}\right],$$

qui se réduit à la précédente pour $x = 0$, comme cela doit être.

Le système d'ondes du premier ordre, c'est-à-dire celui qui correspond à un seul nœud, vérifie cette équation quand on y substitue à $\lambda$ la longueur d'onde propre au circuit limité par le pont. Dans ce cas, le nœud unique divise le système de Lecher en deux systèmes partiels qui vibrent à l'unisson.

Cette hypothèse de Salvioni n'est pas exacte dans toutes conditions expérimentales, comme nous le verrons plus tard.

Pour étendre la théorie aux systèmes d'ondes d'ordre supérieur au premier, Salvioni généralise cette observation, en admettant que, dans le système d'ordre $n-1$, le circuit formé par le primaire, par les deux couples de plaques et par la portion du circuit secondaire située en deçà du premier nœud, vibre à l'unisson avec les $n$ circuits fermés suivants et avec le circuit terminal. Par suite, la longueur d'onde $\lambda$ de chaque système doit vérifier si-

multanément les trois équations :

$$(1)\qquad L = z' + n\frac{\lambda}{2} + z,$$

$$(2)\qquad \operatorname{tang}\frac{2\pi z}{\lambda} = \frac{\lambda}{8\pi C'\log\frac{b}{a}},$$

$$(3)\qquad \operatorname{tang}\frac{\pi(z'+x)}{\lambda} = \lambda\,\frac{1-\operatorname{tang}^2\frac{\pi(z'-x)}{\lambda}}{8\pi C\log\frac{b}{a}}.$$

En éliminant $z'$ entre les équations (1) et (3), il vient

$$(4)\qquad \frac{\operatorname{tang}\pi\left(\frac{L+x}{\lambda}-\frac{n}{2}-\frac{z}{\lambda}\right)}{1-\operatorname{tang}^2\pi\left(\frac{L-x}{\lambda}-\frac{n}{2}-\frac{z}{\lambda}\right)} = \frac{\lambda}{8\pi C\log\frac{b}{a}}\ \text{(1)}.$$

L'équation (2) donne pour chaque valeur de $\lambda$ une infinité de valeurs de $z$. Une seule de ces valeurs de $z$ est comprise entre O et $\frac{\lambda}{2}$ : c'est le rapport $\frac{z}{\lambda}$ correspondant à cette valeur de $z$ qu'il faudra introduire dans l'équation (4).

Or, quand $\frac{z}{\lambda}$ est donné, le premier membre de l'équation (4) ne peut prendre que deux valeurs différentes : l'une pour $n = 0, 2, 4\ldots, 2p$, l'autre pour $n = 1, 3\ldots, 2p+1$. Les $\lambda$ correspondants seront appelés *solutions paires* et *solutions impaires*.

Comme la formule (2) est établie d'une manière suffisante par les expériences de Cohn et Heerwagen, Salvioni s'est attaché surtout à la vérification expérimentale de l'équation (4), en faisant varier L, $x$ et C.

Pour comparer les résultats des calculs à ceux des expériences, il considère deux *cas types* qu'il serait peut-être plus exact d'appeler *cas limites*.

(1) *Ricerche sulle onde*... (*loc. cit.*, p. 10). Par suite d'une faute d'impression, figure au dénominateur $L+x$ *au lieu de* $L-x$.

1° La longueur $x$ est petite vis-à-vis de l'internœud $\frac{\lambda}{2}$. Dans ce cas, toutes les longueurs d'onde que fait connaître l'observation coïncident avec des solutions de l'équation et, en général, avec une exactitude plus grande qu'on ne pouvait l'espérer. Les ondes avec un nombre pair d'internœuds correspondent aux solutions paires; les ondes avec un nombre impair d'internœuds, aux solutions impaires.

2° La longueur $x$ est grande par rapport à $\frac{\lambda}{2}$. Certaines longueurs d'onde s'accordent très bien avec la théorie : les longueurs d'onde avec un nombre pair (ou impair) correspondent aux solutions paires (ou impaires) de l'équation (4).

Mais on trouve aussi des longueurs d'onde que n'indique pas la théorie et, inversement, on ne trouve pas toutes celles qu'elle indique.

Pour expliquer ce désaccord, Salvioni fait un raisonnement assez compliqué, plus algébrique que physique, duquel il ressort qu'aux équations écrites ci-dessus il faut joindre l'inégalité

$$\operatorname{tang}\pi\left(\frac{L+x}{\lambda}-\frac{n}{2}-\frac{z}{\lambda}\right)>0.$$

Seuls les $\lambda$ qui vérifient cette inégalité répondent à une réalité physique et sont sans exception donnés par l'observation.

Cette interprétation n'est pas la seule possible et n'est même pas la plus probable, comme il sera dit plus loin.

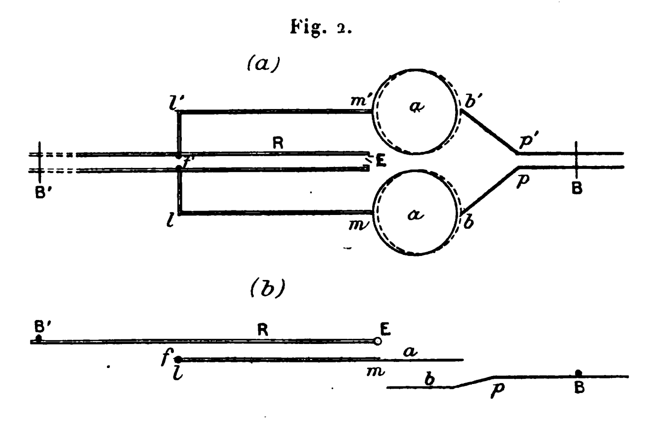
*Expériences de von Geitler* (¹). — D'après von Geitler, les ondes électriques multiples observées dans le système de Lecher n'ont pas de rapport avec les sons supérieurs de

(¹) J.-V. Geitler, *Schwingungsvorgang in komplizirten Erregern Hertz'scher Wellen.* (*Wied. Ann.*, t. LV, p. 513-524). — *Id.* (*Wien. Ber. Math. naturw. Kl.*, t. CIV, Abth. II, oct. 1895). — *Id.* (t. CVII, Abth. II, juillet 1898).

l'Acoustique. Elles proviennent de la réaction du circuit secondaire sur le circuit primaire. Comme les recherches de von Geitler ont plusieurs points de contact avec le présent travail et que l'auteur en a opposé les résultats aux conclusions énoncées dans ma Note des *Annales de Wiedemann*, il est nécessaire d'entrer dans quelques détails à ce sujet.

Von Geitler a étudié en premier lieu les oscillations d'un excitateur complexe, formé par la réunion de deux excitateurs simples juxtaposés (voir *fig.* 2 et 3), au moyen de l'électromètre relié à un résonateur séparé, BE. La

Fig. 2.



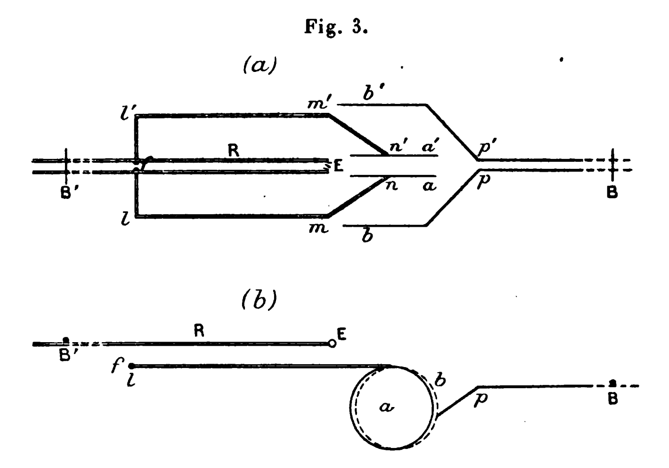

longueur du résonateur entre l'électromètre et le pont mobile B est égale en première approximation à $\frac{\lambda}{4}$. Il trouve qu'un tel excitateur donne seulement deux vibrations amorties et sans doute n'en peut jamais donner plus de deux. La plus courte des périodes de ces deux vibrations est plus courte que la période de l'excitateur partiel ayant la plus petite période et la plus longue est plus longue que celle de l'excitateur partiel ayant la plus grande période.

Ensuite, en voulant déterminer les périodes de ces excitateurs partiels, au moyen d'un réseau de Lecher, von Geitler a reconnu que ces excitateurs simples émettent

non pas une seule onde, mais plusieurs ondes simultanées dont les longueurs sont très voisines entre elles. Pour étudier ces ondes simultanées, il s'est servi des dispositifs représentés par les *fig.* 2 et 3.

On peut déterminer les longueurs d'onde à la fois au moyen du résonateur R et du circuit secondaire B, par le

Fig. 3.




procédé suivant : On mesure d'abord la longueur d'onde de l'excitateur primaire avant d'attacher les fils secondaires en $p$ et $p'$. Puis on attache ces fils et l'on met le pont B en $pp'$ ; on déplace le pont B' sur le résonateur jusqu'à obtenir la résonance. Ensuite on éloigne progressivement B et, pour chaque distance de B, on réalise la résonance.

De cette étude, von Geitler conclut que :

Un réseau de Lecher émet, en général, pour chaque longueur du circuit secondaire, simultanément plusieurs ondes de période et d'intensité différentes, variant suivant une loi déterminée avec la longueur du circuit secondaire. Les périodes de ces ondes sont les unes plus petites, les autres plus grandes que les périodes des vibrations propres de l'excitateur non relié au secondaire. Si l'on porte en

abscisses les longueurs du secondaire et en ordonnées les longueurs d'onde, les courbes ainsi tracées forment un faisceau.

Le nombre des ondes simultanées qu'on peut mettre en évidence paraît dépendre de l'intensité de l'action réciproque des deux circuits, car il devient d'autant plus grand qu'on diminue davantage la distance entre les plaques primaires et les plaques secondaires.

Pour faire la théorie du phénomène, von Geitler suit la méthode de calcul indiquée par Jaumann. Il considère un système d'excitateurs simples de Hertz, formés de deux points ayant une capacité $c_{ii}^{11}$, reliés de toutes les manières possibles par des conducteurs dont les coefficients d'induction propre sont $L_{ik}$ et dont la capacité est négligeable. De plus, il tient compte des coefficients d'induction électrostatique.

D'après son calcul, un tel système de $n$ excitateurs simples quelconques, qui peuvent s'influencer de toutes les manières possibles, produit au plus $n$ vibrations différentes l'une de l'autre et différentes des $n$ vibrations propres des excitateurs.

Cette dernière partie du travail de von Geitler a été publiée postérieurement à ma Note des *Annales de Wiedemann*. L'auteur me reproche d'avoir omis de citer son travail, reproche parfaitement justifié; mais il paraît croire que nos résultats sont en désaccord. Ce désaccord est moins grand qu'il ne semble au premier abord, ainsi qu'il sera aisé de le voir par la discussion de mes expériences. Les divergences s'expliquent par des différences de conditions expérimentales, et il est possible de faire rentrer les faits observés par von Geitler dans l'interprétation que je donnerai de mes propres observations.

*Expériences de Mazzotto* (¹). — Les travaux de

(¹) MAZZOTTO, *Sui sistemi nodali delle onde elettriche ottenute col metodo di Lecher* (*Atti della R. Acc. delle Scienze di Torino*, t. XXVIII, juin 1893; t. XXIX, nov. 1893; avril 1894. (Les mémoires

M. Mazzotto sur les ondes multiples observées dans les systèmes de Lecher et de Blondlot sont très étendus et se recouvrent en partie avec les miens. Ses méthodes expérimentales se rapprochent beaucoup de celles que j'ai moi-même employées; mais, comme on le verra, elles présentent cependant une différence qui, à première vue, paraît d'ordre secondaire et qui cependant a une grande importance. Cette différence de méthode, qui m'avait tout d'abord échappé, me permet maintenant d'expliquer les divergences que je signalais dans ma Note antérieure, et dont je n'avais pas trouvé à ce moment de raison plausible.

Voici quel est le point de départ de Mazzotto:

« On sait que la multiplicité des nœuds est plus grande qu'on ne le croirait d'après les Mémoires de Lecher et des autres auteurs qui ont suivi sa méthode. Il y a en effet pour une longueur donnée des fils et en considérant seulement les quelques systèmes nodaux fixes pour lesquels tout le système sera en résonance, des systèmes qui, par analogie avec l'acoustique, ont reçu le nom d'*harmoniques*, quoique leurs longueurs d'onde ne soient pas en rapport simple comme celles des harmoniques acoustiques. Il est facile cependant de reconnaître que ces harmoniques ne sont pas les seuls qui peuvent se produire le long des fils donnés. En effet, si, après avoir réalisé la résonance du système avec deux ponts et un ventre à l'extrémité des fils, on déplace un peu le second pont, on trouve une nouvelle position du premier pont pour laquelle il y a parfaite résonance dans tout le système qui aboutit au deuxième pont, résonance qu'on constate en plaçant l'indicateur d'ondes, sans qu'il y ait résonance, entre ce sys-

---

suivants ont paru après une entrevue que j'ai eue avec M. Mazzotto, à Leipzig, en juillet 1897.) — *Sulle vibrazioni coesistenti nell' apparato Blondlot* (*Nuov. Cim.*, [4], t. VI, sept. 1897). — *Sulle vibrazioni primaria e secondaria dell' apparato di Lecher* (*Id.*, [2], t. VII, janvier 1898).

tème et la partie restante des fils; car l'indicateur placé à l'extrémité des fils n'indique rien ou peu de chose.

» En opérant par de tels déplacements, on peut obtenir toutes les longueurs d'onde intermédiaires entre un harmonique et l'autre. Le système avec le pont mobile est comparable à un tuyau à diaphragme mobile ou à une corde à chevalet mobile.

» Le deuxième pont étant placé dans une position fixe, les systèmes observés en faisant courir le premier pont sont tout à fait indépendants de la portion des fils situés au delà du deuxième pont. »

Il est aisé d'apercevoir la contradiction dans ce qui précède, sans introduire aucune autre idée que celle exprimée par Mazzotto. En effet, après avoir considéré tout d'abord l'*ensemble* des fils parallèles, il arrive à dire que les systèmes observés sont indépendants de la portion des fils situés au delà du deuxième pont. Ceci est d'ailleurs évident *a priori* et se traduit facilement dans l'analogie acoustique signalée. Quand on étudie le son d'un tuyau à diaphragme mobile, on pourrait, sans aucun inconvénient, supprimer chaque fois la partie du tuyau qui surmonte le diaphragme. Mais il n'y a aucune raison de dire que, dans ce cas, on étudie le son du tuyau entier; on étudie simplement le son du tuyau fermé, que constitue la portion inférieure comprise entre l'embouchure et le diaphragme. L'emploi du diaphragme n'est rien qu'un artifice expérimental permettant d'effectuer des observations sur une infinité de tuyaux de longueur différente sans s'astreindre à construire séparément ces tuyaux. On n'obtient pas ainsi de résultat nouveau.

Au fond, la méthode de Mazzotto est donc identique à celle de Cohn et Heerwagen, à cela près que Mazzotto a opéré sur un plus grand nombre de systèmes de fils, de longueur différente.

Cette remarque faite, voyons comment il opère. Il

place d'abord le second pont vers l'extrémité des fils secondaires, puis fait glisser le premier pont sur ces fils à partir des plaques secondaires en maintenant l'indicateur toujours vers le milieu de l'intervalle qui sépare les deux ponts. Il détermine ainsi le premier nœud du système d'oscillations qui a, dans ces conditions, la plus grande longueur d'onde. Ensuite il rapproche le second pont, détermine de la même manière le premier nœud en déplaçant le premier pont et continue ainsi par rapprochements successifs du second pont, jusqu'à ce que le nœud se trouve très près des plaques secondaires. A ce moment la série d'expériences est arrêtée. Pour la continuer, on transporte l'ensemble des deux ponts vers l'extrémité libre des fils, d'une longueur égale à l'intervalle. Le pont I se trouve alors sur le deuxième nœud et le pont II sur le troisième nœud du système d'oscillations. Il est possible alors de rapprocher encore les ponts des plaques secondaires et de prolonger la série de mesures. La demi-longueur d'onde est donnée chaque fois par l'intervalle des deux ponts au moment où la résonance est obtenue.

Mazzotto représente les résultats de ses expériences en construisant ce qu'il appelle les *lignes nodales*. Les points de ces lignes nodales ont pour abscisses les distances des nœuds $N_1$, $N_2$, ..., $N_p$ aux plaques secondaires, et pour ordonnées les distances à la même origine du nœud $N_2$. La ligne nodale $N_2$ est alors une droite à 45° passant par l'origine (voir *fig.* 4).

Pour obtenir tous les systèmes nodaux qui correspondent à une longueur déterminée des fils (les extrémités étant reliées par un pont), il suffit de mener la parallèle à l'axe des ordonnées ayant pour abscisse cette longueur. En menant ensuite par le point où cette droite rencontre chacune des lignes nodales une parallèle à l'axe des abscisses, on obtiendra sur ces droites le schéma de tous les systèmes nodaux compatibles avec les conditions supposées. La

figure montre les systèmes nodaux (doublement hachurés), ainsi obtenus pour une longueur des fils égale à 20m [1].

« La même figure fait voir que ces systèmes nodaux ne sont pas harmoniques au sens acoustique, car dans ce cas les lignes nodales devraient être des droites concourantes. »

Il est surprenant que Mazzotto, qui tenait pour ainsi dire à sa portée l'explication du phénomène, l'ait laissé échapper.

Quelques lignes plus haut, il fait, en effet, remarquer que la ligne nodale $N_1$ dans sa partie supérieure se confond sensiblement avec une droite. La ligne nodale $N_2$ est une droite par construction et l'on voit déjà sur le diagramme que les lignes $N_3$, $N_4$ tendent aussi à devenir rectilignes. Or si l'on prolonge ces parties rectilignes, elles viennent passer sensiblement par l'intersection des droites $N_1$ et $N_2$.

On est donc conduit à penser que les systèmes nodaux deviendraient harmoniques à la limite, c'est-à-dire quand les fils sont très longs.

Mais Mazzotto, au lieu de porter son attention sur cette extrémité des fils, s'est attaché surtout à considérer l'autre extrémité, au voisinage des plaques secondaires.

Il prolonge la ligne nodale $N_1$ au delà de l'axe des ordonnées, région dans laquelle l'expérience ne donne directement aucun point; ce prolongement s'obtient en diminuant l'abscisse des points de $N_2$ d'une longueur égale à l'internœud correspondant.

« Il me reste à faire deux observations au sujet de la *fig.* 4. D'abord, pour toute la région où la ligne nodale $N_2$ est au-dessous du point d'intersection de la ligne

---

[1] Les systèmes simplement hachurés correspondent au cas où l'extrémité des fils est libre; ils sont obtenus au moyen de lignes ventrales $V_1$, $V_2$, ... tracées suivant la même méthode que les lignes nodales.

nodale $N_1$ avec l'axe des ordonnées, on peut avoir deux longueurs d'onde différentes pour une même position du premier pont, selon qu'on considère la ligne nodale $N_1$ ou la ligne nodale $N_2$. La première idée qui se présente c'est que ces deux longueurs d'onde sont en rapport simple l'une avec l'autre, probablement dans le rapport de 1 : 2, c'est-à-dire que, l'onde excitatrice étant la même dans les deux cas, le système qui suit le premier pont peut résonner aussi quand sa longueur d'onde est $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, ... de celle de l'onde excitatrice; mais la mesure de la longueur d'onde qui peut se faire sur le diagramme exclut cette hypothèse. Par suite, il reste à admettre que, contrairement à ce que donnent à croire les expériences et les calculs effectués sur ce sujet, le système ne peut donner que deux ondes différentes. »

Retenons seulement pour le moment l'existence de ces deux ondes; nous les retrouverons plus tard et nous verrons qu'on peut expliquer autrement leur apparition et qu'elles n'ont sans doute rien à faire avec les harmoniques.

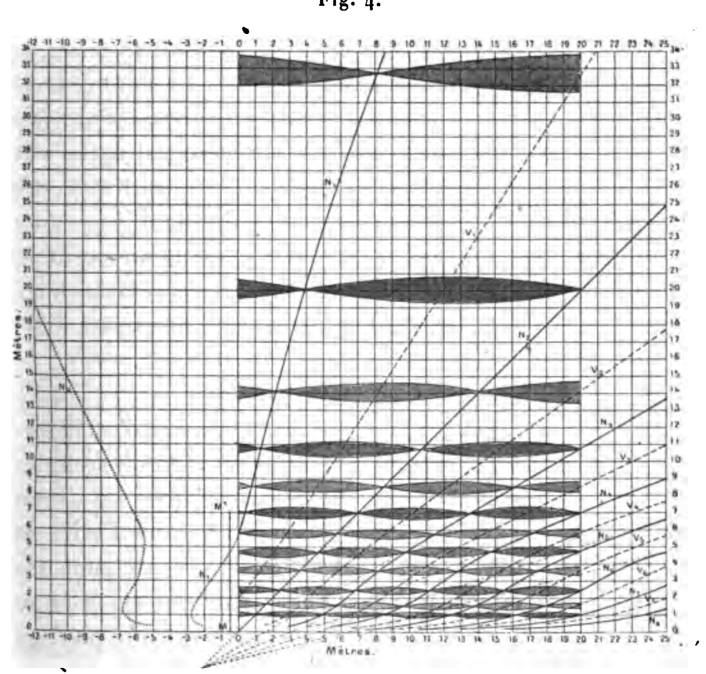
La ligne ponctuée $N_0$ qui figure à gauche du diagramme est obtenue en déplaçant les points de $N_1$ sur une parallèle à l'axe des abscisses, d'une longueur égale à celle de l'internœud correspondant. En traçant la droite MM', parallèle à l'axe des ordonnées et ayant pour abscisse négative la longueur des fils adducteurs ou primaires, le segment parallèle à l'axe des abscisses compris entre $N_0$ et MM' représente la *longueur des fils équivalente au condensateur*. On voit de suite que cette longueur varie avec la longueur d'onde, comme l'avait reconnu déjà Rubens. Faisons remarquer en passant que cette équivalence est purement algébrique et qu'elle n'a pas de réalité physique.

Mazzotto a tracé également la courbe $N_0$ pour diverses

valeurs de la capacité (distance des plaques primaires aux secondaires) et diverses longueurs des fils adducteurs. Toutes ces courbes présentent, comme celle de la *fig.* 4, un maximum d'abscisse négative.

« Un fait remarquable se déduit à première vue du diagramme. Dans chaque groupe, ce maximum correspond à la même ordonnée et cette ordonnée est égale à la

Fig. 4.




longueur des fils adducteurs. A ces maxima correspondent aussi des maxima de la longueur des fils équivalente aux condensateurs.

» On voit donc que, dans cette région des courbes, les condensateurs ont un effet maximum sur la longueur

d'onde lorsqu'ils sont symétriques par rapport à l'étincelle et au premier pont.

» On pourrait être tenté de regarder ce fait comme une conséquence de cet autre bien connu, que l'effet d'une capacité placée sur les fils est maximum quand elle se trouve en un ventre de vibration, minimum quand elle se trouve sur un nœud. Mais cette explication ne subsiste pas quand on considère l'autre longueur d'onde qui s'obtient en prenant, pour la même position du pont, la ligne nodale $N_1$. En effet, regardons sur la *fig.* 4 les abscisses de la ligne nodale $N_1$. Dans la manière de voir énoncée ci-dessus, on devrait avoir un maximum quand l'abscisse de $N_2$ qui représente la position du pont est égale à la longueur d'onde des fils adducteurs ; au contraire, les abscisses de $N_0$ vont constamment en diminuant jusqu'à un minimum, et ce minimum répond justement au point où l'on devrait observer un maximum si l'interprétation proposée était exacte. Le fait doit donc avoir une cause différente.

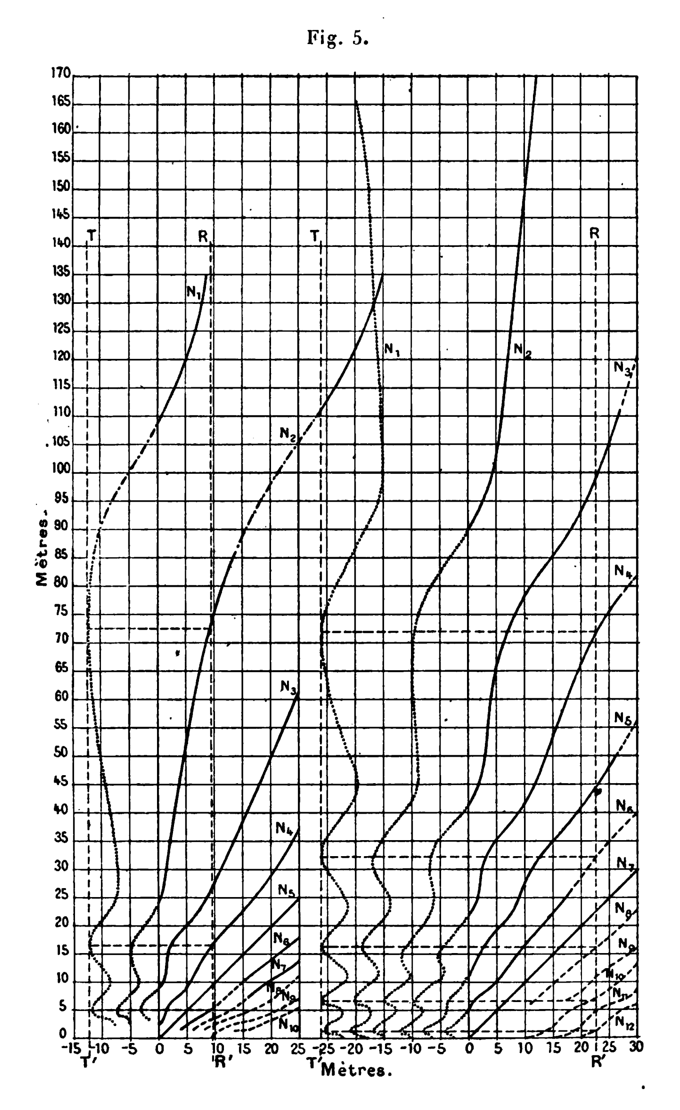
. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

» Pour conclure, je dirai que les longueurs d'onde qui s'obtiennent avec la formule (formule de Salvioni) sont les maxima de celles qui sont représentées par les lignes nodales $N_1$ dans leur partie réelle, et chacune d'elles est la plus grande de celles que l'on peut obtenir pour une position déterminée du premier pont... ; ces expériences démontrent que, le premier pont étant dans une position déterminée et sans nœuds intermédiaires sur les fils, on peut avoir une et probablement même plusieurs ondes plus courtes que celles données par cette formule et dont les valeurs ne sont pas en rapport simple avec les autres. »

Plus tard Mazzotto a répété ses mesures en disposant des fils primaires très longs, pouvant être aussi longs que

les fils secondaires. Les résultats de cette série sont repré-

Fig. 5.




sentés par les lignes nodales de la *fig.* 5. Ces lignes nodales sont construites par un procédé un peu différent

du précédent. Une ligne *fondamentale* est représentée arbitrairement par une droite à 45°, et l'on choisit pour cette ligne celle dont l'ordre est le plus élevé possible ; les positions des deux ponts sont représentées par deux points ayant pour abscisses ces positions et pour ordonnée commune celle du nœud correspondant qui se trouve sur la ligne fondamentale.

« La figure fait voir que, pour une position donnée du premier pont sans nœud intermédiaire entre ce pont et les plaques secondaires, l'excitateur de Lecher donne non seulement les deux ondes qui ont été déjà signalées, mais plusieurs systèmes d'ondes différents qui donnent lieu dans les fils à d'autres systèmes de nœuds. »

« Si l'on trace la droite RR' parallèle à l'axe des ordonnées et ayant pour abscisse la longueur des fils primaires, on voit immédiatement que les maxima des abscisses du prolongement virtuel de la ligne nodale $N_1$ correspondent aux points des lignes nodales d'ordre pair dont l'abscisse est égale à la longueur des fils primaires. On voit aussi que ces maxima d'abscisse négative sont égaux entre eux.

» Les longueurs d'onde correspondant à ces maxima sont dans les rapports des termes impairs d'une série harmonique : $1 : \frac{1}{3} : \frac{1}{5} : \ldots$ : je les appellerai les *vrais harmoniques impairs*.

» La loi relative aux minima est moins simple. Les minima correspondent sensiblement aux points des lignes nodales d'ordre pair dont l'abscisse est égale à la longueur des fils primaires : mais les rapports des longueurs d'ondes ne sont plus harmoniques. »

Dans son troisième Mémoire, Mazzotto compare les résultats d'observation à ceux que donnent les formules de Salvioni, et il trouve que ces formules se vérifient quand il n'y a pas de nœud latent entre les armatures des condensateurs.

Voici comment il définit, à l'aide des lignes nodales, cette expression singulière :

« Soient deux nœuds consécutifs, l'un $N_1$ appartenant à la ligne nodale $N_1$, l'autre $N_2$ appartenant à la ligne nodale $N_2$. Si le pont qui se trouve sur le nœud $N_2$ se rapproche progressivement les condensateurs en suivant les points représentés sur la ligne $N_2$, le pont $N_1$ doit prendre successivement des positions figurées par les points de la ligne $N_1$, pour maintenir la résonance, jusqu'à ce que le point $N_1$ vienne au voisinage immédiat des armatures et disparaisse. Si l'on continue à approcher le point $N_2$ des condensateurs, la longueur d'onde continue à diminuer; quand cette longueur d'onde est devenue plus petite que la longueur des fils primaires, le nœud $N_1$ réapparaît sur ces fils, en se séparant des plaques primaires. Dans l'intervalle entre la disparition et la réapparition du nœud $N_2$, je dirai que ce nœud était latent entre les armatures du condensateur. »

Cette idée bizarre ne répond à aucune réalité ; il n'y a pas à parler de tel nœud latent. Il y a bien disparition d'un nœud sur les fils secondaires et réapparition d'un nœud sur les fils primaires. Mais il n'y a pas de raison pour identifier ces nœuds, et, en fait, ils ne se rapportent pas au même système d'ondes ; bien plus, ils n'appartiennent pas au même système vibrant.

Après avoir pris connaissance, à Leipzig, de mes expériences sur l'excitateur de Blondlot, Mazzotto en a effectué également sur ce sujet, lesquelles ont été d'ailleurs publiées avant les miennes.

Un seul détail est à relever dans la description de son appareil ; le condensateur n'était pas relié directement au cercle primaire, mais les armatures communiquaient avec les extrémités de ce cercle par des fils, dont la longueur était égale à peu près au rayon du cercle primaire.

D'après ses mesures, « l'excitateur de Blondlot émet.

*pour chaque position du premier pont,* plusieurs vibrations simultanées, de longueur d'onde décroissante : vibration primaire, secondaire, tertiaire, etc., dont les longueurs d'onde sont loin d'être dans les rapports harmoniques.

» Les longueurs d'onde de ces vibrations augmentent d'une manière continue, mais suivant des lois différentes, quand on éloigne le pont sur les fils secondaires. Cependant il y a des positions du pont pour lesquelles il semble y avoir incompatibilité entre la vibration propre de l'excitateur (primaire) et celle du secondaire, car l'onde correspondante ne se produit pas, ou est très faible.

» La période de la vibration primaire, quand le premier pont est à une petite distance de l'excitateur, coïncide sensiblement avec la période déduite de la formule Thomson et augmente de la même manière qu'on augmente la capacité ou l'induction propre du circuit excitateur.

» La période de la vibration secondaire dépend beaucoup moins de la capacité du circuit excitateur, mais augmente rapidement avec l'induction secondaire. »

Ce travail de Mazzotto appelle quelques remarques. On constatera d'abord que, dans ce Mémoire, il définit l'excitateur non plus par la position du deuxième pont, mais par celle du premier; c'est ainsi que j'ai procédé dès le début, et c'est sous cette forme que j'ai fait voir mes expériences à M. Mazzotto pendant son séjour à Leipzig.

D'autre part, il est difficile de s'expliquer certaines lacunes de son tableau de chiffres : ces mesures paraissent loin d'avoir été effectuées avec le même soin que les précédentes, et il n'est pas surprenant que les conclusions trop hâtives soient inexactes.

Quelques mois plus tard, Mazzotto est revenu à l'étude de l'appareil de Lecher, cette fois en définissant l'excitateur par la position du premier pont.

Il suffit de reproduire les conclusions de ce Mémoire :

« 1° Dans l'appareil de Lecher, pour toute position du premier pont, on peut avoir une série de vibrations différentes qui ont toutes deux nœuds extrêmes, l'un à l'étincelle, l'autre au pont, et qui se différencient par le nombre des nœuds intermédiaires.

» 2° Si l'on considère seulement le système qui vibre sans nœud intermédiaire entre le pont et le condensateur, il peut donner, en général, deux vibrations différentes : la vibration primaire (onde la plus longue) et la vibration secondaire (onde la plus courte); le rapport de ces longueurs d'onde n'est généralement ni simple ni constant.

» 3° La longueur d'onde de ces vibrations augmente avec la distance $z$ du pont aux condensateurs et avec la longueur $x$ des fils primaires. Pour une valeur donnée de $x$, la longueur d'onde primaire peut augmenter indéfiniment à partir de la valeur $\lambda$, qu'elle prend pour $z = 0$; l'onde secondaire a, au contraire, une valeur maxima $\lambda$ pour $z = \frac{1}{2}$. Pour les valeurs de $z$ supérieures à cette limite, il n'y a plus que l'onde primaire.

» 4° On peut échanger les valeurs de $z$ et de $x$ sans changer les longueurs d'onde primaire et secondaire.

» 5° Ces longueurs d'onde augmentent avec la capacité des condensateurs; la longueur d'onde primaire est à peu près proportionnelle à la racine carrée de cette capacité, tandis que la longueur d'onde secondaire varie à peine avec cette capacité.

» 6° La vibration primaire a une demi-longueur d'onde toujours plus grande que $x + z$, c'est-à-dire plus grande que celle qui existerait s'il n'y avait pas de condensateurs; la vibration secondaire, au contraire, a pour certaines valeurs de $z$ une demi-longueur d'onde inférieure à cette somme.

» 7° La différence $\left[\frac{\lambda}{2} - (x + z)\right]$, qui peut être regardée comme mesurant l'effet des condensateurs, croît en général

avec $z$ dans le cas de la vibration primaire; mais, dans le cas de la vibration secondaire, elle présente un maximum pour $x = z$, c'est-à-dire quand le pont et l'étincelle sont à des distances égales des condensateurs.

» 8° Quand la vibration primaire se produit, l'étincelle et le pont forment deux nœuds consécutifs de la vibration et, entre les deux, n'est comprise qu'une seule demi-onde.

» 9° Dans la vibration secondaire, entre l'étincelle et le pont est comprise une onde complète, avec deux nœuds extrêmes au pont et à l'étincelle; le nœud intermédiaire est latent entre les armatures du condensateur.

» 10° L'absence de ce nœud caractérise la vibration secondaire; par suite, cette vibration se reconnaît par l'apparition d'un nœud latent à l'extrémité des fils secondaires, quand on éloigne graduellement le pont des condensateurs, ou à l'extrémité des fils primaires quand au contraire on approche ce pont des condensateurs.

» Si, au contraire, la vibration est primaire, en exécutant un de ces essais, le nombre des nœuds existant sur les fils primaires ou secondaires restera le même tant que l'un n'arrivera pas au contact des condensateurs et n'y deviendra pas latent.

. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

» 12° La courbe représentant la relation $z = \varphi\left(\frac{\lambda}{2}\right)$, en prenant $z$ comme abscisse et $\frac{\lambda}{2}$ comme ordonnée, est constituée par une série de branches complètement distinctes et situées l'une au-dessus de l'autre, qui se terminent toutes sur l'axe des ordonnées d'une part, et d'autre part sur la droite $z = \frac{\lambda}{2}$, sauf la branche la plus élevée qui est indéfinie. L'ordonnée minima d'une branche coïncide avec l'ordonnée maxima de la branche immédiatement inférieure; donc les valeurs de $\lambda$ varient d'une manière continue.

» La branche supérieure se rapporte aux vibrations ayant seulement les deux nœuds extrêmes, la deuxième aux vibrations ayant un nœud intermédiaire, etc. Dans les nœuds intermédiaires, il y en a la plupart du temps entre les armatures des condensateurs; les autres sont sur les fils primaires.

» La vibration est primaire pour tous les points de la première branche, mais les autres branches comprennent deux parties : la plus voisine de l'axe des ordonnées se rapporte aux vibrations primaires, sans nœud latent; l'autre, aux vibrations secondaires. Le point limitant les deux parties est celui qui a pour ordonnée $x$ sur la deuxième branche, $x$ la longueur des fils primaires, sur la troisième branche $\frac{x}{2}$..., etc.

» 13° La formule théorique proposée pour exprimer la relation entre la longueur d'onde et les dimensions de l'appareil de Lecher donne comme première solution la longueur d'onde primaire pour le cas où, entre le pont et l'étincelle, il n'y a pas de nœuds intermédiaires. La deuxième solution ne correspond pas à la vibration secondaire et est en général illusoire, et l'on peut en dire autant des autres solutions....

La formule n'est donc valable que pour la vibration primaire. »

Toutes ces conclusions, tirées d'observations exactes, sont la plupart inexactes : elles renferment entre les vibrations des distinctions arbitraires et nullement justifiées, qui ne résolvent pas les difficultés. Ces difficultés résultent toutes d'une même erreur, qui apparaîtra clairement dans ce qui suivra.

*Expériences de E. Wiedemann et H. Ebert* (¹). —

---

(¹) Wiedemann et Ebert, *Ueber elektrische Entladungen; Erzeugung elektrischer Oscillationen und die Beziehung von Entladungsröhren zu denselben* (*Wied. Ann.*, t. XLVIII, p. 549-591; 1893).

Les recherches de H. Ebert et de E. Wiedemann avaient pour objet principal d'étudier les conditions dans lesquelles les gaz raréfiés deviennent luminescents. Les tubes renfermant ces gaz étaient placés entre les armatures du condensateur terminal d'un système de Lecher. Les auteurs ont donc été amenés à rechercher les lois des oscillations dans ce système. Les observations qu'ils ont recueillies se résument, pour ce qui intéresse notre sujet, en ce qui suit.

La position des nœuds déterminée par celle des ponts, qui correspond à la luminescence maxima du tube, ne dépend pas de la pression du gaz dans ce tube ; mais la sensibilité du tube est d'autant plus grande que la pression est plus basse.

La théorie de Cohn et Heerwagen se vérifie dans son ensemble.

Les systèmes de nœuds observés subissent des modifications profondes quand on intercale des fils plus ou moins longs entre l'étincelle et les condensateurs. De nouveaux nœuds apparaissent, d'autres au contraire diminuent d'intensité ou disparaissent complètement.

Dans beaucoup de cas, les nœuds d'un même système ne sont pas rigoureusement équidistants.

*Expériences de Drude.* — Au cours de ses nombreuses recherches sur les ondes électriques, Drude a constaté à maintes reprises l'existence d'ondes plus courtes que l'onde fondamentale ([1]). Il avait cru tout d'abord que ces ondes étaient les harmoniques de l'onde fondamentale, dans le cas de l'excitateur de Blondlot. Il fait remarquer qu'un excitateur sans capacités, composé seulement de deux fils conducteurs, doit émettre une série d'ondes harmoniques. Drude pense que dans un système de Lecher, à cause de

---

([1]) *Voir* en particulier Drude, *De l'existence de vibrations de période plus courte à côté de l'ondulation fondamentale de l'excitateur de Hertz* (*Arch. des Sc. ph. et nat.*, (4), t. III, p. 464-476; 1897).

la présence des capacités, les ondes supérieures doivent être beaucoup plus courtes que l'onde fondamentale et ne doivent pas être harmoniques.

Il n'a pas fait d'expériences systématiques sur ce sujet, me laissant le soin d'étudier la question. En gros, j'ai vérifié ses prévisions, sauf en ce qui concerne le système de Lecher; les capacités qu'on emploie pratiquement ne sont pas tellement grandes qu'elles rendent impossible ni même difficile l'étude des ondes supérieures.

## II. — Expériences.

*Méthode générale.* — Les expériences qui vont être décrites ont été effectuées sur les excitateurs de Blondlot, de Blondlot-Drude, de Lecher. Toutes les observations ont été effectuées de la même manière, et, avant de décrire en particulier celles qui se rapportent à chaque appareil, il convient d'exposer la méthode qui a été suivie dans toutes les mesures.

Un premier pont est placé sur les fils secondaires, d'abord aussi près que possible de l'excitateur. Laissant ce pont fixe, on déplace sur les fils du côté opposé à l'excitateur un second pont et l'on détermine les positions de ce pont qui correspondent à la résonance. Cette résonance se produit entre l'excitateur, comprenant les fils parallèles jusqu'au pont fixe et le système formé par les ponts et la portion des fils comprise entre eux. La distance entre les deux ponts donne la demi-longueur d'onde de l'oscillation correspondante, moyennant la correction nécessitée par la présence des ponts. Comme l'a montré Drude, cette correction est positive et égale à la moitié de la somme des longueurs des deux ponts : du moins, en pratique, l'exactitude ainsi obtenue est suffisante. Du reste, on peut s'affranchir de cette correction et déterminer par une expérience directe la longueur d'onde elle-même. Si l'on déplace le second

pont de manière à déterminer le second nœud de la même vibration, le déplacement de ce pont entre les deux nœuds est égale, sans correction, à la demi-longueur d'onde. C'est de cette façon qu'il a toujours été procédé, sauf dans quelques cas extrêmes où la détermination du second nœud n'était pas possible.

Lorsque le premier pont est à une distance suffisante de l'excitateur proprement dit, on décèle ainsi plusieurs systèmes de nœuds. La distribution de ces nœuds varie avec la position du premier pont : les oscillations qui leur donnent naissance appartiennent donc au système limité par ce premier pont et à *un même système,* puisque ce pont reste fixe pendant la détermination des nœuds. Le seul changement possible résulterait de la variation de la réaction sur l'excitateur des portions de fil comprises entre les ponts. Mais cette réaction et à plus forte raison ses variations sont très faibles, ainsi que le prouve l'ensemble de toutes les expériences.

Il est facile et il n'est pas sans intérêt de considérer l'analogie acoustique de ce mode d'investigation. L'ensemble des fils serait l'analogue d'un tuyau : le premier pont serait figuré par une ouverture pratiquée dans la paroi du tuyau. L'existence de cette ouverture provoque la formation d'un ventre de vibration dans son voisinage (*ventre,* point où la variation de pression est nulle); de même la présence du pont en un point des fils entraîne l'existence d'un *nœud* de vibration électrique (où la variation de potentiel est nulle).

Le déplacement du second pont pour la détermination des nœuds au delà du premier pont correspond au problème acoustique : trouver la position qu'il faut donner à une seconde ouverture au delà de la première pour obtenir la résonance.

Supposons au contraire que l'on emploie la méthode de Mazzotto, c'est-à-dire qu'on déplace le pont mobile

entre le pont fixe et l'excitateur. Cela revient dans l'expérience d'acoustique à déplacer l'ouverture mobile entre l'ouverture fixe et l'embouchure.

Ni dans un cas ni dans l'autre, cette méthode ne permet de déterminer l'onde fondamentale du système invariable, c'est-à-dire limité par le pont (ou l'ouverture) fixe. Les vibrations dont on détermine la longueur d'onde sont bien des vibrations d'ordre supérieur de ce système, mais la vibration fondamentale correspondante échappe à cette détermination. La production de cette vibration est incompatible avec la présence du pont (ou de l'ouverture) mobile. Car le pont (ou l'ouverture) n'est sans influence sur le régime vibratoire que s'il est placé sur un nœud (ou l'ouverture sur un ventre), c'est-à-dire, dans le cas actuel, sur une onde stationnaire identique à celle qui se trouve à l'extrémité du système. Or, par définition, la vibration fondamentale est précisément celle qui ne présente pas de *telle onde stationnaire*.

Sans la connaissance de cette vibration, il ne faut pas songer à trouver des lois simples pour relier les longueurs d'ondes des vibrations supérieures et surtout à trouver qu'elles suivent la loi harmonique.

*Indicateur d'ondes.* — L'indicateur d'ondes a toujours été un tube à gaz raréfié sans électrodes. Ces tubes à gaz raréfié ont le grand avantage, outre leur emploi extrêmement commode, de ne provoquer aucune espèce de perturbation sur le régime des oscillations observées; la quantité d'énergie qui est nécessaire pour entretenir leur luminescence est très faible, et leur présence sur les fils ne modifie en rien les phénomènes.

Comme l'ont signalé déjà Ebert et Wiedemann, la pression du gaz dans le tube, la forme et les dimensions du tube n'ont aucune influence sur la position trouvée pour les nœuds. Ces circonstances modifient seulement la sensibilité de l'indicateur, *ce qui a été vérifié* dans le cas actuel à différentes reprises.

Le tube qui a servi le plus souvent, presque exclusivement, est un tube de Zehnder. Il porte un système d'électrodes assez compliqué et est lié à un résonateur de période déterminée. Il n'y a pas à se préoccuper de ces pièces, établies en vue d'un usage spécial. Le tube a toujours fonctionné ici, à la manière d'un tube sans électrodes, et n'a été choisi que pour son exquise sensibilité; cette sensibilité est très grande, non seulement en comparaison de celle des tubes d'un autre type, mais même en comparaison de celles d'autres tubes de même construction. Cette circonstance a permis de réduire les dimensions des appareils.

*Marche d'une expérience.* — Les fils parallèles sont fixés d'une part à un support solide placé au voisinage de l'excitateur; à cet effet, ils passent entre deux barres de bois (ou d'ébonite dans le plus petit appareil), serrées par deux vis, jusqu'à ce que le glissement soit impossible. A leur autre extrémité, ils sont liés à des cordelettes qui passent sur deux poulies indépendantes et auxquelles sont suspendus des poids. Les fils, une fois mis en place, sont portés, par portions successives, au rouge sombre. Après cette opération, ils sont parfaitement dressés et bien tendus.

Au-dessous des fils est disposé une sorte de banc d'optique grossier, en bois; sur ce banc peuvent glisser de petits supports portant les ponts et le tube. Les ponts sont placés, non sur les fils, mais au-dessous, en sorte que les fils, qui forment forcément la chaînette, s'appuient sur eux, et que le contact est ainsi assuré.

Le tube est, la plupart du temps, placé au milieu de l'intervalle des deux ponts; quand cet intervalle devient grand, les fils s'infléchissent et s'éloignent du tube, ce qui diminue la sensibilité. Pour ne pas être obligé de modifier à chaque instant la hauteur du tube, on a disposé sur le support de celui-ci une baguette de verre qui soutient les fils et les maintient toujours au contact de la paroi.

Le milieu du premier pont est mis en communication avec le sol. Cette précaution, indiquée par Drude, n'est pas indispensable, mais elle a l'avantage de préciser la formation du premier nœud.

Pour déterminer les systèmes de nœuds qui correspondent à une position donnée du premier pont, on place d'abord le tube au voisinage de ce pont, et un peu au delà le deuxième pont. On fait glisser lentement ce pont sur les fils, et en même temps le tube, en maintenant celui-ci à peu près au milieu de l'intervalle des deux ponts. Lorsque le tube s'illumine, on est averti que le pont mobile se trouve au voisinage d'un nœud. Le procédé le plus aisé pour fixer la position exacte de ce nœud consiste à déterminer les positions du pont, de part et d'autre, pour lesquelles le tube s'éteint. La moyenne arithmétique des deux lectures donne la lecture qui correspondrait au maximum de luminescence, c'est-à-dire au nœud même.

Ce procédé est évidemment difficile à justifier *a priori* : mais l'ensemble des expériences en consacre la légitimité. On peut comparer les résultats obtenus à ceux que donne l'observation directe du maximum ; ils concordent parfaitement avec ces derniers, et même les différences entre les déterminations répétées d'un même nœud sont moindres qu'en employant l'observation directe du maximum. Cet avantage se conserve même quand l'intervalle dans lequel il faut déplacer le pont pour obtenir les deux extinctions devient très grand. Il est indifférent aussi que le tube se trouve exactement ou non au milieu de la concamération. Pour une position déterminée du pont mobile, l'éclat du tube est à peu près indépendant du point de la concamération où il se trouve, tant qu'il n'est pas très près des extrémités ; par suite, les positions du pont qui correspondent à l'extinction et celle du nœud observé n'en dépendent pas non plus.

Cette propriété a une importance pratique. Il arrivera souvent dans les expériences, car c'est là le phénomène principal qui doit être observé, qu'un nœud d'un certain système se trouvera très près d'un nœud d'ordre différent d'un autre système. Par exemple, le deuxième nœud d'un système A se trouvera au voisinage du premier nœud d'un autre système B; les deux régions dans lesquelles on doit déplacer le pont pour éteindre le tube empiéteront l'une sur l'autre. La détermination du premier nœud B ne pourra donc se faire par le procédé habituel. Mais il est aisé d'écarter la difficulté en mettant le tube sur le premier nœud du système A : les vibrations de ce système sont alors sans action sur le tube, et l'on peut déterminer le nœud du système B tout comme s'il était seul.

Aucun de ces faits n'est nouveau, mais il importe de les rappeler ici et de constater qu'ils se sont toujours vérifiés au cours des présentes recherches. Les phénomènes observés, en tant qu'ils diffèrent de ceux qu'ont signalés les autres expérimentateurs, ne sauraient donc être attribués à des conditions expérimentales essentiellement différentes.

Quoique, d'après la marche suivie dans l'observation des nœuds, on connaisse déjà l'ordre d'un nœud qu'on rencontre, il est bon de contrôler l'exactitude de l'ordre ainsi attribué. Il suffit, à cet effet, après avoir obtenu le maximum d'éclat du tube, de le déplacer vers le pont fixe, jusqu'au voisinage immédiat de ce pont : chaque fois que le tube passe au-dessus d'un nœud du même système, il s'éteint : le nombre d'extinctions donne le nombre de nœuds intermédiaires.

*Ordre de précision des mesures.* — La précision réalisée dans les mesures est suffisante pour le but proposé, mais est loin de ce qu'on pourrait obtenir dans des cas particuliers.

Il s'agit ici de déterminer les divers systèmes d'ondes

qui se produisent simultanément dans un circuit invariable. Or, les intensités de ces divers systèmes sont très différentes : la vibration fondamentale et les vibrations d'ordre peu élevé ont en général une intensité beaucoup plus grande que les autres. La précision avec laquelle on peut déterminer la longueur d'une onde est d'autant plus grande que l'onde est moins intense, ou, pour une intensité donnée, que l'indicateur est moins sensible.

Dans le cas actuel, il est nécessaire d'avoir une intensité assez grande, pour que les vibrations d'ordre élevé soient appréciables. Pour mesurer les longueurs d'onde avec toute la précision possible, il eût fallu à la rigueur employer un indicateur de sensibilité différente pour chaque vibration. Les expériences s'en seraient trouvées plus compliquées, sans que les résultats en fussent plus probants. Les conclusions qui seront formulées s'appuient, non sur les valeurs absolues des longueurs d'onde trouvées, mais sur la variation systématique de ces longueurs.

En moyenne, les écarts de mesures sur une même longueur d'onde sont d'environ 2 à 3 pour 100 : dans les cas les plus défavorables, ils ne dépassent jamais 5 pour 100.

## III. — Résultats des mesures.

### A. — Excitateur Blondlot-Drude.

Les conditions expérimentales les plus simples et permettant les déterminations les plus exactes se trouvent réalisées dans le petit excitateur Blondlot-Drude ([1]).

Il se compose de deux cercles concentriques, séparés l'un de l'autre par un petit intervalle. L'un de ces cercles (cercle primaire) présente deux interruptions diamétralement opposées. A l'une, les extrémités du fil sont seule-

([1]) Drude, *Wied. Ann.*, t. LXI, p. 470.

ment arrondies; à l'autre, elles sont garnies de deux petites boules. C'est entre ces boules qu'éclate l'étincelle. Les boules ne sont pas reliées directement aux bornes de la bobine d'induction, mais on ménage, d'un côté au moins, un intervalle à travers lequel se produit une étincelle auxiliaire. Par cette précaution, on élimine les oscillations à longue période de la bobine, qui pourraient agir sur l'indicateur d'ondes et troubler les observations. Un système de vis avec ressort antagoniste permet de régler la longueur de l'étincelle principale et de l'étincelle auxiliaire. En donnant à celle-ci une longueur de $1^{mm}$ environ et à la première une longueur un peu moindre, on obtient des phénomènes très nets.

Le cercle secondaire est ouvert en face de l'étincelle primaire, et ses extrémités sont soudées à celles des fils parallèles.

L'ensemble des deux cercles est plongé dans le pétrole; les fils parallèles sont pliés deux fois sous un angle à peu près droit pour passer au-dessus du bord du cristallisoir, qui renferme ce pétrole : il n'en résulte aucune perturbation.

L'excitateur qui a été employé ici fait partie d'un appareil Drude pour l'étude de l'absorption électrique, tel que le construit Donner, mécanicien de l'Institut de Physique à l'Université de Leipzig. Il a reçu seulement deux légères modifications.

Dans l'appareil original, le cercle secondaire et la portion des fils parallèles qui en est voisine sont en maillechort; les fils parallèles sont en cuivre. Cette hétérogénéité n'a aucune importance pour l'usage ordinaire de l'excitateur : mais dans le cas actuel, elle aurait pu prêter à quelque objection. Comme l'a montré von Geitler, les ondes électriques subissent facilement des réflexions partielles aux points où les conducteurs changent brusquement de propriétés. Il peut en résulter l'apparition de

systèmes d'ondes stationnaires étrangers, qui ne dépendent plus seulement des propriétés géométriques de l'excitateur. Le fil de maillechort a donc été remplacé par un fil de cuivre identique à celui qui forme les fils parallèles. Pour suppléer au défaut de rigidité du cuivre, ce fil était maintenu dans une rainure circulaire tracée sur une plaque d'ébonite, de manière que le cercle ne pût ni se déformer ni gauchir. Le cercle secondaire n'était plus disposé concentriquement au cercle primaire, mais au-dessous de celui-ci ; cette disposition permet de donner aux deux cercles le même diamètre et d'approcher davantage les deux circuits l'un de l'autre, surtout si l'on a soin d'interposer entre les deux une lame de mica pour empêcher les étincelles d'éclater d'un circuit à l'autre.

Les lectures de distance se faisaient sur une règle divisée en centimètres, en évaluant les millimètres au jugé.

Dans ce qui suit, $l$ désignera la longueur de chacun des fils comprise entre le sommet du cercle secondaire et le pont fixe, comptée en supposant le cercle rectifié.

Ce sommet du cercle secondaire est toujours un nœud de vibration, ainsi qu'on le vérifie aisément en le reliant au sol, ce qui ne modifie en aucune façon le régime vibratoire.

Les Tableaux ci-après réunissent les résultats des mesures effectuées dans les conditions suivantes :

| | cm |
|---|---|
| Diamètre de l'excitateur | 5,0 |
| Diamètre du fil primaire | 0,3 |
| Diamètre des fils secondaires | 0,1 |
| Écartement des fils secondaires | 2,0 |

TABLEAU I.

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. | $\frac{1}{2}\lambda_7$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 175 | 302 | » | » | » | » | » | » |
| 225 | 339 | » | » | » | » | » | » |
| 275 | 381 | » | » | » | » | » | » |
| 325 | 405 | 250 | » | » | » | » | » |
| 375 | 441 | 261 | » | » | » | » | » |

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. | $\frac{1}{2}\lambda_7$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 425 | 481 | 291 | » | » | » | » | » |
| 475 | 521 | 304 | 220 | » | » | » | » |
| 525 | 562 | 318 | 240 | » | » | » | » |
| 575 | 602 | 336 | 246 | » | » | » | » |
| 625 | 648 | 358 | 263 | » | » | » | » |
| 675 | 693 | 380 | 272 | 217 | » | » | » |
| 725 | 744 | 400 | 291 | 225 | » | » | » |
| 775 | 789 | 420 | 302 | 240 | 199 | » | » |
| 825 | 838 | 443 | 313 | 248 | 206 | » | » |
| 875 | 881 | 465 | 326 | 256 | 215 | » | » |
| 925 | 939 | 488 | 340 | 265 | 225 | » | » |
| 975 | 984 | 510 | 356 | 277 | 234 | 201 | » |
| 1025 | 1031 | 534 | 371 | 292 | 242 | 206 | » |
| 1075 | 1083 | 557 | 389 | 301 | 249 | 214 | » |
| 1125 | (trop faible) | 577 | 396 | 312 | 255 | 219 | 194 |

TABLEAU II.

| $l$. | $\frac{\frac{1}{2}\lambda_1}{l}$. | $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_4}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_5}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_6}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_7}{\lambda_1}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mm | | | | | | | |
| 175 | 1,72 | » | » | » | » | » | » |
| 225 | 1,50 | » | » | » | » | » | » |
| 275 | 1,39 | » | » | » | » | » | » |
| 325 | 1,24 | 0,617 | » | » | » | » | » |
| 375 | 1,17 | 601 | » | » | » | » | » |
| 425 | 1,15 | 605 | » | » | » | » | » |
| 475 | 1,10 | 583 | 0,422 | » | » | » | » |
| 525 | 1,06 | 565 | 427 | » | » | » | » |
| 575 | 1,047 | 558 | 405 | » | » | » | » |
| 625 | 1,037 | 552 | 405 | » | » | » | » |
| 675 | 1,027 | 548 | 392 | 0,313 | » | » | » |
| 725 | 1,027 | 537 | 391 | 302 | » | » | » |
| 775 | 1,018 | 532 | 382 | 304 | 0,252 | » | » |
| 825 | 1,015 | 528 | 373 | 295 | 245 | » | » |
| 875 | 1,007 | 527 | 370 | 290 | 244 | » | » |
| 925 | 1,015 | 519 | 362 | 282 | 239 | » | » |
| 975 | 1,009 | 518 | 361 | 281 | 237 | 0,204 | » |
| 1025 | 1,006 | 518 | 359 | 283 | 234 | 200 | » |
| 1075 | 1,008 | 514 | 359 | 277 | 230 | 192 | » |
| 1125 | (1,002) extrapol. | 511 | 351 | 276 | 228 | 194 | 0,172 |
| Série harmonique.. | | 0,500 | 0,333 | 0,250 | 0,200 | 0,166 | 0,142 |

A titre d'exemple et pour donner une idée des conditions de mesure, on a reproduit ci-dessous les données immédiates de l'expérience d'une série particulière :

*Exemple d'une série de mesures.*

| | |
|---|---|
| Premier pont à 750mm du o................ | $l = 925$ |
| Longueur du premier pont............... | 20 |
| » deuxième » ............... | 18 |
| Correction à ajouter au premier internœud. | $\frac{20+18}{2} = 19$ |

| Ordre de la vibration. | Positions du point. Extinction. | Nœud. | $\frac{\lambda}{2}$. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|
| I..... | 1658<br>1680 | 1669 | 1669 — 750 + 19 = 938 | 939 |
| | 2609 | 2609 | 2609 — 1669 = 940 | |
| II.... | 1206<br>1234 | 1220 | 489 | 488 |
| | 1690<br>1724 | 1707 | 487 | |
| III.... | 1054<br>1086 | 1070 | 339 | 348 |
| | 1392<br>1430 | 1411 | 341 | |
| IV.... | 982<br>1010 | 996 | 265 | 265 |
| | 1252<br>1270 | 1261 | 265 | |
| V.... | 944<br>970 | 957 | 226 | 225 |
| | 1181 | 1181 | 224 | |

A l'aide des nombres qui figurent dans les Tableaux I et II, on reconnaît que les vibrations électriques d'ordre supérieur sont tout à fait analogues aux vibrations d'ordre supérieur de l'Acoustique, analogie que confirment encore plusieurs autres faits d'observation.

Il n'est pas inutile de faire remarquer tout d'abord que les longueurs d'onde écrites dans chacune des colonnes du Tableau I vont en croissant à peu près régulièrement avec la distance $l$ du premier pont au sommet du secondaire. On doit donc considérer comme l'excitateur tout le système de conducteurs situé en deçà du premier pont.

La vibration dont la longueur d'onde est désignée par $\lambda_1$ mérite bien le nom de *vibration fondamentale*, car elle ne présente entre les deux nœuds qui se trouvent aux extrémités du système vibrant aucun nœud intermédiaire. En effet, $\frac{\lambda_1}{2}$ est toujours supérieur à $l$.

Mais il y a plus : à mesure que $l$ augmente, $\frac{\lambda_1}{2}$ tend vers $l$, dans les dernières lignes du Tableau, la différence n'est plus que de l'ordre des erreurs de mesure.

L'analogie acoustique est évidente. L'excitateur est analogue à un tuyau qui présenterait vers l'une de ses extrémités une irrégularité de forme, par exemple un segment de section différente de la section générale. Dans un pareil tuyau, la longueur d'onde de la vibration fondamentale ne serait pas non plus en rapport simple avec la longueur du tuyau. Mais à mesure qu'on prolongerait le tuyau, l'importance relative de la perturbation irait en diminuant ; la longueur d'onde de la vibration fondamentale se rapprocherait de plus en plus de ce qu'elle serait si la section était uniforme.

On prévoit donc qu'à ce point de vue le système des cercles primaire et secondaire agit par la dissymétrie qu'il introduit dans le système vibrant. Dans la région occupée par ces cercles, la capacité et l'induction propre par unité de longueur sont en effet différentes de ce qu'elles sont dans les fils parallèles.

Dans cette manière de voir, on peut grouper toutes les vibrations de période différente (ou tons) en les rattachant à une même cause et sans faire entre elles de distinction arbitraire.

Considérons, en effet, la série des tons supérieurs. Le Tableau I nous fait voir tout de suite que le nombre des tons observables croît à mesure que la longueur $l$ de l'excitateur augmente. Toutes les longueurs d'onde qui figurent dans ce Tableau ont, du reste, été mesurées avec le même indicateur et les mêmes ponts : il n'a pas été employé de premier pont allongé, artifice dont Drude a fait usage dans certains cas pour augmenter l'intensité des ondes transmises au delà du pont.

L'indicateur décèle seulement les ondes dont l'intensité a dépassé une certaine limite. Il faut donc conclure de ce qui précède que l'intensité des tons supérieurs augmente quand la longueur de l'excitateur augmente. C'est d'ailleurs ce qu'on constate directement par l'éclat du tube indicateur. Par contre, l'intensité du ton fondamental, qui se maintient d'abord à peu près constante, décroît ensuite et finit par cesser d'être observable.

Il est presque superflu d'insister sur cette nouvelle analogie des ondes électriques avec les ondes acoustiques. Chacun sait que, à mesure qu'un tuyau s'allonge, les harmoniques se renforcent aux dépens du son fondamental et que, dans les tuyaux longs et étroits, il est très difficile d'obtenir ce dernier.

Toutes choses égales d'ailleurs, le nombre des tons supérieurs observés augmente avec la sensibilité de l'indicateur. Il faut en conclure que la série de ces tons supérieurs est indéfinie et que le nombre des tons observés n'est limité que par le défaut de sensibilité de l'indicateur.

Quant aux rapports des longueurs d'onde du ton fondamental et des tons supérieurs, le Tableau II montre qu'en général ils ne sont pas harmoniques. C'était à prévoir. Les vibrations supérieures harmoniques, quelle que soit leur nature, ne représentent qu'un cas particulier : elles se produisent seulement quand le système vibrant satisfait à des conditions géométriques et physiques [illegible]

minées. Une vibration supérieure répond à une subdivision du système en systèmes partiels vibrant individuellement et tous à l'unisson entre eux. Mais deux systèmes vibrants peuvent être à l'unisson sans être identiques (*cf.* en Géométrie : deux figures équivalentes ne sont pas forcément égales). Les vibrations supérieures sont harmoniques quand les systèmes partiels sont identiques.

Ainsi un tuyau donne des sons supérieurs harmoniques quand sa section est uniforme; les systèmes partiels (portion du tuyau comprise entre deux nœuds) sont identiques, et l'on peut supposer qu'ils soient interchangés sans troubler l'état vibratoire. De même une corde dont la section, la densité et l'élasticité sont uniformes donne des sons harmoniques. Mais vient-on à placer une surcharge en un point de cette corde, les sons supérieurs cessent d'être harmoniques; la théorie et l'expérience sont d'accord sur ce point. Le calcul indique pour les rapports des périodes de ces sons à la période du son fondamental des valeurs irrationnelles, et le son prend le timbre aigre qui décèle la présence des sons inharmoniques.

Lorsque la corde devient très longue relativement à la surcharge, surtout si cette surcharge est voisine de l'une des extrémités, le son fondamental tend à reprendre sa hauteur normale. Puis les sons supérieurs se rapprochent aussi de leur hauteur normale, et l'ensemble, par suite, se rapproche de la série harmonique.

L'allure du phénomène électrique est tout à fait comparable. Les propriétés du système ne sont pas uniformes par suite de la présence des cercles primaire et secondaire. Nous avons vu qu'en effet la demi-longueur d'onde du ton fondamental n'est pas égale à la longueur du système, sauf quand celle-ci est devenue très grande. Les tons supérieurs ne sont donc pas harmoniques tout d'abord, mais ils tendent à le devenir. Ils ne le seraient tous que si la longueur du système était infinie. En pratique, quand on

augmente cette longueur, les tons supérieurs arrivent à se confondre avec les termes correspondants de la série harmonique, successivement suivant leur ordre.

Il est possible d'ailleurs de préciser davantage pour quelle longueur du système un ton supérieur d'ordre déterminé se confond avec le terme de la série harmonique du même ordre.

Remarquons qu'une vibration supérieure présente un ou plusieurs nœuds en arrière du pont fixe, c'est-à-dire entre ce pont et le cercle secondaire. En fait, on peut, dans des conditions données, observer plusieurs vibrations simultanées n'ayant pas de nœud en arrière du pont fixe. Même Mazzotto ne veut tenir compte que de celles-ci. C'est assurément une erreur, car de telles vibrations ne peuvent appartenir à une même gamme. Pour l'instant, laissons de côté ce phénomène, qui ne se présente pas dans l'excitateur de Drude : nous aurons à y revenir.

Mazzotto dit encore : « Les vibrations supérieures ainsi déterminées par Lamotte ne sont autres que les vibrations fondamentales des systèmes qu'on observerait en reportant le pont fixe au nœud de ces vibrations le plus voisin de l'excitateur. »

Ce fait est tout à fait évident et commun d'ailleurs à toute espèce de vibration supérieure ; il ne serait même pas légitime d'appeler *vibration supérieure* celle qui ne satisferait pas à cette condition.

Des expériences directes démontrent qu'il en est bien ainsi, et l'on peut tirer aussi une vérification des nombres qui figurent dans le Tableau I, par le procédé suivant :

De la distance $l$ du premier pont, on retranche la demi-longueur d'onde $\frac{\lambda_2}{2}$ $\left(\text{ou } 2\frac{\lambda_3}{2}, \frac{3\lambda_4}{2}, \ldots, \frac{p\lambda_{p+1}}{2}\right)$ ; puis on retranche encore du résultat la correction du pont ($10^{mm}$) : on obtient ainsi la longueur $l'$ du système dont la longueur d'onde fondamentale doit être $\lambda_2$ (ou $\lambda_3, \ldots, \lambda_{p+1}$). On

calcule cette longueur d'onde par interpolation d'après les nombres du Tableau et on la compare à la longueur de l'onde supérieure considérée. Comme on le voit par le Tableau II, cette vérification ne laisse rien à désirer.

Tableau III.

| $l$. | $\frac{\lambda_2}{2}$. | $l' = l - \frac{\lambda_2}{2} - 10$. | $\frac{\lambda'_1}{2}$ corr. à $l'$. | $\frac{\lambda_2}{2} - \frac{\lambda'_1}{2}$. |
|---|---|---|---|---|
| 675 | 380 | 285 | 386 | −6 |
| 725 | 400 | 315 | 400 | 0 |
| 775 | 420 | 345 | 419 | +1 |
| 825 | 443 | 372 | 439 | +4 |
| 875 | 465 | 400 | 461 | +4 |
| 925 | 488 | 427 | 481 | +7 |
| 975 | 510 | 455 | 501 | +9 |
| 1025 | 534 | 481 | 526 | +8 |
| 1075 | 557 | 508 | 549 | +8 |
| 1125 | 577 | 538 | 572 | +5 |

| $l$. | $\frac{\lambda_3}{2}$. | $l' = l - 2\frac{\lambda_3}{2} - 10$. | $\frac{\lambda'_1}{2}$ corr. à $l'$. | $\frac{\lambda_3}{2} - \frac{\lambda'_1}{2}$. |
|---|---|---|---|---|
| 825 | 313 | 189 | 310 | +3 |
| 875 | 326 | 213 | 330 | −4 |
| 925 | 340 | 235 | 347 | −7 |
| 975 | 356 | 253 | 362 | −6 |
| 1025 | 371 | 273 | 380 | +9 |
| 1075 | 389 | 287 | 387 | −2 |
| 1125 | 396 | 323 | 403 | +7 |

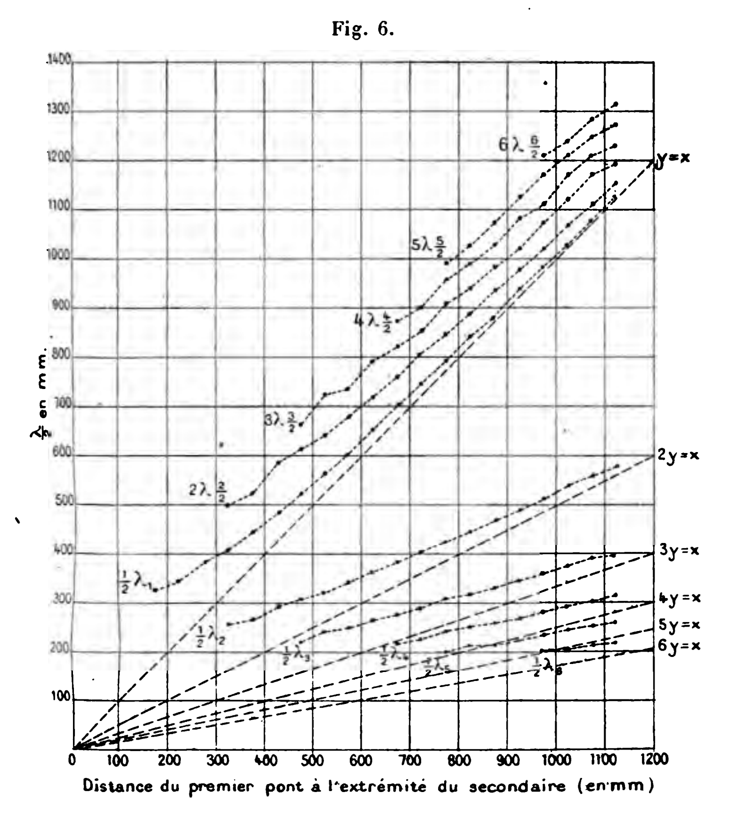
Il est aisé alors de se rendre compte pourquoi les tons supérieurs diffèrent d'autant plus de l'harmonique correspondant que leur ordre est plus élevé. Plus l'ordre du ton supérieur est élevé, plus le système dont ce ton représente le ton fondamental est court, plus par conséquent la perturbation provoquée par la présence des cercles a d'importance sur sa longueur d'onde.

Un ton supérieur se confond avec l'harmonique quand sa longueur d'onde n'est plus influencée par cette perturbation, c'est-à-dire quand le système dont il représente le

ton fondamental est assez long pour que la demi-longueur d'onde de ce ton soit égale sensiblement à la longueur du système lui-même.

A vrai dire, il est impossible de réaliser une démonstration expérimentale complète, parce que l'intensité de

Fig. 6.




l'onde fondamentale tombe au-dessous du minimum observable avant que cette condition ne soit remplie même pour la première onde supérieure. Cependant, l'allure du phénomène est régulière, et il ne saurait subsister de doute sur les conclusions à tirer des expériences effectuées. Il suffit de considérer le diagramme de la *fig.* 6. Les courbes tracées à la partie supérieure du diagramme ont

été obtenues en prenant comme abscisses les longueurs $l$ de l'excitateur et comme ordonnées respectivement $\frac{\lambda_1}{2}$, $2\frac{\lambda_2}{2}$, $3\frac{\lambda_3}{2}$, .... D'après ce que nous venons de voir, les rapports

$$\frac{\lambda_1}{2} : l, \quad 2\frac{\lambda_2}{2} : l, \quad 3\frac{\lambda_3}{2} : l, \quad \ldots,$$

ont tous pour limite commune 1. Toutes les courbes admettent donc une même asymptote, à savoir la droite à 45° menée par l'origine : c'est l'expression graphique de la proposition formulée.

D'après tout ce qui précède, les vibrations observées doivent être considérées comme les vibrations propres du circuit secondaire, quand le circuit est long. Quand ce circuit est court, la présence du cercle primaire influe sur les longueurs d'onde observées; cela revient à dire, en d'autres termes, que les vibrations doivent être considérées comme celles de l'ensemble du primaire et du secondaire. Quant aux vibrations propres du primaire, elles n'apparaissent pas nettement dans les expériences présentes. En rapprochant cependant ces expériences de celles qui seront décrites plus loin (*voir* p. 262-274, ***Excitateur Blondlot***), on trouve une trace de leur présence. Le rapport $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ a presque la même valeur pour $l = 325$ et $l = 375$; de même $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$ pour $l = 575$ et $l = 625$; $\frac{\lambda_4}{\lambda_1}$ pour $l = 725$ et $l = 775$. Ce fait se renouvelle chaque fois que la longueur d'onde $\lambda_n$ est voisine de $250^{mm}$; il indique que la longueur d'onde propre du circuit primaire est aussi voisine de ce chiffre.

Ekström (1) pense que les ondes supérieures observées par la méthode de Drude n'ont pas d'existence objective,

---

(1) EKSTRÖM, *Ueber die Untersuchung der Schwingungen eines Hertz'schen Oscillators durch das Abmessen interferirender Drahtwellen* (*Wied. Ann.*, t. LXIV, p. 315 324; 1898).

mais qu'il s'agit seulement d'une illusion due à la méthode d'observation. Cette assertion repose sur une confusion qu'il est aisé de dissiper. Ekström nie avec juste raison que toutes les vibrations observées par la présente méthode représentent des vibrations propres de l'excitateur de Hertz (ici le primaire). Nous nous trouvons même avec l'appareil de Drude dans le cas extrême où aucune des vibrations observées n'appartient au primaire. Mais il n'en résulte pas du tout que ces vibrations n'aient pas une existence réelle, ni d'autre part qu'un excitateur de Hertz ne puisse émettre de vibrations supérieures.

*Influence de l'écartement du cercle primaire et du cercle secondaire.* — Le Tableau ci-après (Tabl. IV) reproduit les résultats d'une série de mesures dans laquelle le plan du cercle secondaire était notablement plus écarté du plan du cercle primaire : l'écartement était d'environ $2^{cm}$ au lieu de $0^{cm},2$.

Tant que le pont fixe n'est pas très éloigné (jusqu'à $l = 425$), les longueurs d'onde observées sont nettement plus petites que dans le premier cas. La différence diminue à mesure que $l$ devient plus grand, et, à partir de $l = 425$, elle devient du même ordre de grandeur que les erreurs de mesure.

La différence est négligeable d'abord pour l'onde fondamentale, puis pour les ondes supérieures suivant leur ordre : il doit en être ainsi, puisque les ondes supérieures correspondant à une valeur donnée de $l$ sont les ondes fondamentales correspondant à des valeurs plus petites de $l$.

La même observation confirme aussi ce que nous avons dit ci-dessus : que pour les valeurs petites [illegible] tions observées sont celles de l'ensemble [illegible] du secondaire. Les longueurs d'onde [illegible] l'induction propre de l'ensemble [illegible] les plans des cercles.

Dès que $l$ est assez grand pour [illegible]

vées soient les vibrations propres du secondaire, leurs longueurs d'onde ne dépendent plus de l'écartement des cercles : ce n'est au fond qu'une autre manière d'exprimer un même fait.

TABLEAU IV.

Distance entre le plan du cercle primaire et le plan du cercle secondaire : $2^{cm}$.

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. |
|---|---|---|---|
| 175 | 260 | » | » |
| 225 | 301 | » | » |
| 275 | 338 | » | » |
| 325 | 378 | » | » |
| 375 | 429 | 222 | » |
| 425 | 474 | 245 | » |
| 475 | 517 | 279 | » |
| 525 | 564 | 309 | » |
| 575 | 606 | 327 | » |
| 625 | 647 | 341 | 229 |

*Cercle secondaire ouvert.* — D'après ce qui précède, le système formé par les fils parallèles et le cercle secondaire d'un excitateur de Drude donne une série de vibrations de longueurs d'onde différentes, formant les termes d'une série harmonique complète.

En étudiant de la même manière les vibrations d'un appareil de Lecher, on trouve encore à la limite, quand la longueur des fils secondaires augmente, une série de vibrations harmoniques, mais une série ne présentant que des termes impairs (cf. *Wied. Ann., loc. cit.*). Cette différence entre les deux systèmes a paru étrange à plusieurs auteurs, qui en ont cherché l'explication. Dès l'époque de ma première publication, j'en soupçonnais déjà la cause; mais n'ayant pas encore de preuve expérimentale à donner pour appuyer mon hypothèse, j'avais préféré la passer sous silence.

Je supposais que cette différence entre les deux appa-

reils provenait de la différence de nature des ondes stationnaires aux extrémités du système vibrant. Dans l'un et l'autre appareil, il se produit un nœud au milieu du premier pont. A l'autre extrémité, c'est-à-dire au sommet du cercle secondaire dans l'excitateur de Drude, se trouve aussi un nœud (*cf.* p. 253). Dans l'excitateur de Lecher, à l'extrémité où se trouvent les plaques secondaires, on aurait un ventre si la capacité était nulle : en tout cas, tant que la capacité est petite, il y a un ventre au voisinage de cette extrémité.

La différence entre les deux appareils est donc comparable à la différence entre un tuyau ouvert (onde stationnaire de même nature aux deux extrémités) et un tuyau fermé (onde stationnaire de nature différente aux deux extrémités).

Si cette explication est exacte, en ouvrant le cercle secondaire au sommet, on ne doit plus observer que les tons supérieurs correspondant aux termes impairs de la série harmonique.

C'est effectivement ce qui arrive, comme on le voit par le Tableau ci-dessous :

Tableau V.

*Cercle secondaire ouvert.*

(Le reste comme dans la première série.)

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{\frac{1}{2}\lambda_1}{l}$. | $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_5}{\lambda_1}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 260 | 740 | 216 | » | 2,77 | 0,292 | » |
| 360 | 982 | 298 | » | 2,70 | 303 | » |
| 460 | 1208 | 358 | » | 2,61 | 297 | » |
| 560 | 1403 | 427 | » | 2,51 | 303 | » |
| 660 | 1633 | 504 | » | 2,47 | 308 | » |
| 760 | 1726 | 572 | » | 2,27 | 337 | » |
| 860 | 1943 | 645 | » | 2,25 | 332 | » |
| 900 | » | 725 | 415 | » | (0,33) | 0,192 |
| 1060 | » | 794 | 471 | » | (0,33) | 193 |
| 1160 | » | 864 | 504 | » | (0,33) | 196 |
| | | Série harmonique...... | | | 0,333 | 0,200 |

L'intensité est plus faible et les trois premiers tons sont seuls observables.

La demi-longueur de l'onde fondamentale tend vers le double de la longueur $l$ du système vibrant, mais moins rapidement qu'elle ne tendait, dans le cas précédent, vers la longueur $l$. Il faut en chercher la raison dans deux circonstances.

D'abord le ventre de vibration ne coïncide pas rigoureusement avec l'extrémité des fils, parce que la capacité n'y est pas nulle. Car, pour altérer le moins possible la configuration primitive, les extrémités des fils coupés étaient engagées dans un petit bloc d'ébonite ; ce bloc les maintenait en place et empêchait la production des étincelles ou des effluves sans qu'il fût nécessaire d'augmenter trop la distance entre les extrémités des deux fils.

D'autre part, d'après des observations connues, une perturbation quelconque dans la configuration du système vibrant (capacité supplémentaire en un point, changement de diamètre ou de l'écartement des fils) exerce une influence plus grande sur la période quand elle se trouve au voisinage d'un ventre. Si la perturbation est voisine d'un nœud, son influence est plus petite ou même nulle. Or, quand le cercle secondaire est ouvert, le système des cercles primaire et secondaire se trouve au voisinage d'un ventre. La perturbation a donc une importance relative plus grande que dans le cas où le cercle secondaire est fermé.

*Influence de la position du primaire par rapport aux extrémités du secondaire.* — Si le rôle qui a été attribué à la perturbation provoquée dans la configuration du système par la présence des cercles primaire et secondaire est réel, la position des cercles par rapport aux extrémités du secondaire doit influer sur les vibrations observées.

Pour le vérifier, j'ai prolongé les fils parallèles en arrière du cercle secondaire. Le premier pont étant dans la position la plus proche du cercle secondaire qu'on pouvait

lui donner sur les fils antérieurs, la longueur totale du circuit était de 970$^{mm}$. Le pont était ensuite éloigné du cercle, et à chaque déplacement on diminuait les fils postérieurs d'une quantité égale à ce déplacement, en sorte que la longueur totale restait constante.

Dans le Tableau ci-dessous, *d* représente la distance comptée sur les fils entre l'extrémité postérieure du circuit et le sommet du cercle secondaire.

TABLEAU VI.

| *d*. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. |
|---|---|---|---|---|---|
| 800 | 1092 | 543 | 365 | 280 | 196? |
| 700 | 1058 | 544 | 351 | 260 | 227 |
| 600 | 1104 | 537 | » | 268 | 191? |
| 500 | 1140 | 503 | » | 268 | 218 |
| 400 | 1126 | » | 362 | 240 | » |
| 300 | 1132 | 524 | 346 | 269 | » |
| 200 | 1079 | 546 | » | 263 | 235 |
| 100 | 1028 | 559 | 363 | 257 | » |

L'influence de la position des cercles est nettement accusée. La longueur d'onde fondamentale est maxima quand les cercles se trouvent vers le milieu du circuit ($d = 500$); la longueur d'onde du premier ton supérieur est, au contraire, minima. Ce résultat est conforme à notre manière de voir. Par rapport à l'onde fondamentale, les cercles sont au voisinage d'un ventre; par rapport à l'onde supérieure, ils sont au voisinage d'un nœud; leur influence est maxima dans le premier cas, minima dans le second.

On voit de plus que certains des tons cessent [illegible] observables dans quelques-unes des séries : cette [illegible] rition se produit quand les cercles se trouvent [illegible] région où devrait exister un nœud correspondant [illegible] tons. Les cercles étant le siège de l'excitation [illegible] ne peut s'y former, et la vibration n'est plus [illegible]. L'analogie avec les vibrations acoustiques [illegible] ainsi jusque dans les détails.

### B. — Excitateur Blondlot.

Comme le précédent, qui en est une modification, l'excitateur Blondlot se compose de deux cercles en fil de cuivre, disposés dans des plans parallèles et ayant leurs centres sur une même normale à ces plans.

Les cercles avaient, dans les expériences présentes, un diamètre de $20^{cm}$. Les extrémités du primaire pouvaient être reliées aux armatures d'un condensateur : elles étaient garnies de boules de $1^{cm}$ de diamètre pour éviter la production des effluves lorsque le condensateur était enlevé. Les deux cercles étaient dans l'air, mais l'étincelle principale et les étincelles auxiliaires éclataient dans le pétrole. A cet effet, les deux moitiés du primaire étaient prolongées par des fils repliés par le bas et terminés par les boules entre lesquelles éclatait l'étincelle; l'extrémité de ces fils plongeait dans un cristallisoir rempli de pétrole.

La marche des expériences est exactement la même que dans le cas précédent, mais les longueurs sont exprimées désormais en centimètres.

*Excitateur sans condensateur primaire.* — Les résultats réunis dans les Tableaux VII à XII sont tout à fait semblables à ceux qui ont été obtenus avec l'excitateur Drude et discutés ci-dessus.

TABLEAU VII.

Écartement des fils parallèles : $4^{cm}$; diamètre : $2^{mm}$.

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. | $\frac{1}{2}\lambda_7$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| cm 128 | 147 | 90 | 62 | » | » | » | » |
| 148 | 166 | 95 | 70 | 48? | » | » | » |
| 168 | 182 | 101 | 75 | » | » | » | » |
| 188 | 202 | 106 | 84 | 61 | » | » | » |
| 208 | 221 | 116 | 89 | 68 | » | » | » |
| 228 | 240 | 123 | 93 | 73 | 57 | » | » |
| 278 | 304 | 151 | 102 | 85 | 68 | 56 | » |
| 308 | 321 | 162 | 112 | 90 | 75 | 60 | 50? |

TABLEAU VIII.

| $l$. | $\frac{\frac{1}{2}\lambda_1}{l}$. | $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_4}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_5}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_6}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_7}{\lambda_1}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 128 cm | 1,14 | 0,612 | 0,421 | » | » | » | » |
| 148 | 1,12 | 563 | 423 | 0,291 | » | » | » |
| 168 | 1,08 | 555 | 412 | » | » | » | » |
| 188 | 1,06 | 524 | 420 | 0,302 | » | » | » |
| 208 | 1,04 | 524 | 402 | 308 | » | » | » |
| 228 | 1,04 | 512 | 380 | 304 | 0,237 | » | » |
| 278 | 1,09 | 497 | 335 | 280 | 223 | 0,183 | » |
| 308 | 1,04 | 504 | 347 | 277 | 233 | 186 | 0,155 |
| Série harmonique.. | | 0,500 | 0,333 | 0,250 | 0,200 | 0,166 | 0,143 |

TABLEAU IX.

Écartement des fils parallèles : $4^{cm}$.

Les fils sont coudés à angle droit à environ $610^{cm}$ du sommet de l'excitateur, en se croisant de manière que deux points situés sur une même normale aux fils soient encore équidistants de l'excitateur au delà du coude. Cette disposition n'apporte pas de perturbation appréciable.

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 43 | 91 | » | » | » | » | » |
| 58 | 96 | » | » | » | » | » |
| 78 | 108 | 73 | » | » | » | » |
| 128 | 151 | 90 | 64 | » | » | » |
| 178 | 195 | 105 | 82 | 58 | » | » |
| 228 | 239 | 128 | 90 | 74 | 56 | » |
| 278 | *(284) | 147 | 105 | 86 | 69 | » |
| 328 | *(339) | 177 | 119 | 93 | 80 | » |
| 378 | *(379) | 191 | 136 | 103 | 91 | 75 |
| 428 | 438 | 218 | 146 | 114 | 97 | 72 |

* Premier nœud au voisinage du coude.

TABLEAU X.

| $l$. | $\frac{\frac{1}{2}\lambda_1}{l}$. | $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_4}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_5}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_6}{\lambda_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 43 | 2,11 | » | » | » | » | » |
| 58 | 1,65 | » | » | » | » | » |
| 78 | 1,39 | 0,676 | » | » | » | » |
| 128 | 1,18 | 596 | 0,423 | » | » | » |
| 178 | 1,09 | 543 | 420 | 0,297 | » | » |
| 228 | 1,04 | 535 | 377 | 309 | 0,234 | » |
| 278 | 1,03 | (518) | (370) | (302) | (243) | » |
| 328 | 1,03 | (525) | (351) | (274) | (239) | » |
| 378 | 1,002 | 506 | (358) | 271 | 240 | 0,198 |
| 428 | 1,02 | 498 | (333) | 260 | 198 | 164 |
| Série harmonique. | | 0,500 | 0,333 | 0,250 | 0,200 | 0,166 |

TABLEAU XI.

Écartement des fils parallèles : 10cm.

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 48 | 90 | » | » | » | » | » |
| 78 | 105 | » | » | » | » | » |
| 128 | 143 | 99 | » | » | » | » |
| 138 | 152 | 97 | 72 | » | » | » |
| 148 | 164 | 100 | 74 | » | » | » |
| 158 | 174 | 101 | 77 | » | » | » |
| 168 | 184 | 106 | 78 | » | » | » |
| 178 | 191 | 106 | 79 | » | » | » |
| 228 | 226 | 121 | 92 | 74 | » | » |
| 328 | (339) | 170 | 119 | 96 | 76 | 67 |

TABLEAU XII.

| $l$. | $\frac{\frac{1}{2}\lambda_1}{l}$. | $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_4}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_5}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_6}{\lambda_1}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 78 | 1,34 | » | » | » | » | » |
| 128 | 1,11 | 0,693 | » | » | » | » |
| 138 | 1,10 | 638 | 0,474 | » | » | » |
| 148 | 1,10 | 610 | 451 | » | » | » |
| 158 | 1,10 | 580 | 442 | » | » | » |
| 168 | 1,09 | 576 | 424 | » | » | » |
| 178 | 1,07 | 555 | 413 | 0,330 | » | » |
| 228 | 1,00 | 535 | 404 | 327 | » | » |
| 328 | (1,03) | (501) | (351) | 283 | 0,224 | 0,197 |

La comparaison des Tableaux IX et XI suggère cependant une remarque nouvelle, qui confirme ce qui a été dit précédemment.

Pour une même longueur du secondaire, les longueurs d'onde sont d'abord légèrement plus petites quand l'écartement des fils augmente; mais lorsque la longueur du secondaire devient notable, les différences deviennent inférieures aux erreurs de mesure.

Il doit bien en être ainsi, si les longueurs d'onde sont celles qui appartiennent en propre au résonateur. La période d'un circuit formé de deux fils parallèles dont l'écartement est faible vis-à-vis de leur longueur est indépendante de cet écartement. L'écartement est faible vis-à-vis de la longueur quand l'induction mutuelle et la capacité des deux portions de fil transversales qui ferment le circuit aux extrémités sont négligeables vis-à-vis de celles des longs fils. La capacité et l'induction propre du système se réduisent alors à celles des longs fils. La capacité électrostatique et l'induction mutuelle de deux fils parallèles sont l'inverse l'une de l'autre; par unité de longueur, on a, en effet,

$$\gamma = \frac{1}{\log \frac{d}{R}}, \qquad \lambda = \log \frac{d}{R},$$

$d$ étant l'écartement des fils et R leur rayon.

Or la période du circuit dépend seulement du produit de la capacité par l'induction propre; dans le cas présent, ce produit est indépendant de $d$ et de R.

TABLEAU XIII.

*Excitateur avec condensateur à armatures circulaires.*

Diamètre : $5^{cm}$; écartement : $6^{cm}$.

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 78 | 132 | 84 | » | » | » | » |
| 103 | 142 | 101 | » | » | » | » |
| 128 | 154 | 110 | » | » | » | » |

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 153 | 177 | 116 | » | » | » | » |
| 178 | 196 | 122 | » | » | » | » |
| 203 | 215 | 128 | 100 | » | » | » |
| 228 | 244 | 138 | 109 | » | » | » |
| 278 | 292 | 152 | 121 | 93 | » | » |
| 328 | 330 | 175 | 126 | 106 | » | » |
| 378 | 381 | 189 | 136 | 117 | 94 | » |
| 428 | 445 | 223 | 149 | 121 | 87 | » |

TABLEAU XIV.

| $l$. | $\frac{\frac{1}{2}\lambda_1}{l}$. | $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_4}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_5}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_6}{\lambda_1}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 78 | 1,69 | 0,636 | » | » | » | » |
| 103 | 1,28 | 711 | » | » | » | » |
| 128 | 1,20 | 714 | » | » | » | » |
| 153 | 1,15 | 650 | » | » | » | » |
| 178 | 1,10 | 622 | » | » | » | » |
| 203 | 1,06 | 595 | 0,465 | » | » | » |
| 228 | 1,07 | 565 | 446 | » | » | » |
| 278 | 1,05 | 520 | 414 | 0,318 | » | » |
| 328 | 1,00 | 530 | 382 | 321 | » | » |
| 378 | 1,00 | 497 | 357 | 307 | 0,247 | » |
| 428 | 1,04 | 501 | 334 | 271 | 195 | » |
| Série harmonique. | | 0,500 | 0,333 | 0,250 | 0,200 | 0,166 |

TABLEAU XV.

*Excitateur avec condensateur relié au cercle primaire.*

Condensateur à armatures circulaires :

1° Diamètre des armatures : 5cm; écartement : 1cm.
2° » 10cm; » 4cm.

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. | $\frac{1}{2}\lambda_7$. | $\frac{1}{2}\lambda_8$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 146 | » | » | » | » | » | » | » |
| 78 | 159 | 84 | » | » | » | » | » | » |
| 128 | 175 | 125 | » | » | » | » | » | » |
| 178 | 201 | 147 | » | » | » | » | » | » |
| 228 | 243 | 156 | 118 | » | » | » | » | » |
| 278 | 289 | 166 | 136 | 95 | » | » | » | » |
| 328 | 329 | 181 | 149 | 107 | » | » | » | » |
| 428 | 431 | 224 | 164 | 144 | 108 | » | » | » |
| 528 | 539 | 272 | 188 | 163 | 136 | 109 | » | » |
| 628 | 656 | 326 | 218 | 172 | 159 | 127 | 106 | 92 |
| 728 | 729 | 364 | 247 | 190 | 164 | 146 | 123 | 103 |

TABLEAU XVI.

| $l$. | $\frac{\frac{1}{2}\lambda_1}{l}$. | $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_4}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_5}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_6}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_7}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_8}{\lambda_1}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 4,86 | » | » | » | » | » | » | » |
| 78 | 2,04 | (0,528) | » | » | » | » | » | » |
| 128 | 1,37 | 714 | » | » | » | » | » | » |
| 178 | 1,13 | 700 | » | » | » | » | » | » |
| 228 | 1,06 | 650 | 0,486 | » | » | » | » | » |
| 278 | 1,04 | 574 | 470 | 0,328 | » | » | » | » |
| 328 | 1,003 | 550 | 453 | 325 | » | » | » | » |
| 428 | 1,007 | 519 | 380 | 334 | 0,250 | » | » | » |
| 528 | 1,02 | 506 | 348 | 302 | 252 | 0,202 | » | » |
| 628 | 1,04 | 497 | 332 | 262 | 242 | 193 | 0,161 | 0,140 |
| 728 | 1,000 | 497 | 338 | 260 | 225 | 200 | 166 | 141 |
| Série harmonique.. | | 0,500 | 0,333 | 0,250 | 0,200 | 0,166 | 0,141 | 0,125 |

TABLEAU XV (*bis*).

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. | $\frac{1}{2}\lambda_7$. | Hors série. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | » | » | » | » | » | » | » | 146 |
| 78 | 84 | » | » | » | » | » | » | 159 |
| 128 | 175 | » | » | » | » | » | » | 175 |
| 178 | 201 | » | » | » | » | » | » | 147 |
| 228 | 243 | 118 | » | » | » | » | » | 151 |
| 278 | 289 | 136 | 95 | » | » | » | » | 166 |
| 328 | 329 | 149 | 107 | » | » | » | » | 181 |
| 428 | 431 | 224 | 144 | 108 | » | » | » | 164 |
| 528 | 539 | 272 | 188 | 136 | 109 | » | » | 163 |
| 628 | 656 | 326 | 217 | ***159** | 127 | 106 | 92 | ***172** |
| 728 | 729 | 364 | 247 | 190 | 146 | 123 | 103 | 164 |

* Les deux longueurs d'onde (chiffres gras) sont assez voisines pour qu'il y ait incertitude sur la place à donner à chacune; il semble que le choix adopté soit préférable : la suite des différences dans la colonne $\lambda_4$ (28, 23, 31) paraît plus régulière qu'elle ne le serait autrement (28, 36, 18).

### Tableau XVI (*bis*).

| $l$. | $\frac{\frac{1}{2}\lambda_1}{l}$. | $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_4}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_5}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_6}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_7}{\lambda_1}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | » | » | » | » | » | » | » |
| 78 | 1,07 | » | » | » | » | » | » |
| 128 | 0,97 | » | » | » | » | » | » |
| 178 | 1,13 | » | » | » | » | » | » |
| 228 | 1,06 | 0,486 | » | » | » | » | » |
| 278 | 1,04 | 470 | 0,328 | » | » | » | » |
| 328 | 1,03 | 453 | 325 | » | » | » | » |
| 428 | 1,007 | 519 | 334 | 0,250 | » | » | » |
| 528 | 1,02 | 506 | 348 | 252 | 0,202 | » | » |
| 628 | 1,04 | 497 | 332 | 262 | 193 | 0,161 | 0,140 |
| 728 | 1,000 | 497 | 338 | 260 | 200 | 166 | 141 |
| Série harmonique ..... | | 0,500 | 0,333 | 0,250 | 0,200 | 0,166 | 0,141 |

### Tableau XVII.

Distance des armatures ............. 2[cm]
Écartement des fils ................. 4[cm]

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. | Hors série. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 178 | 216 | » | » | » | » | » | 171 |
| 228 | 251 | 114 | » | » | » | » | 184 |
| 328 | 346 | 163 | 108 | » | » | » | 198 |
| 428 | 434 | 230 | 144 | 108 | » | » | 193 |
| 528 | 534 | 276 | 176 | 135 | 106 | » | 199 |
| 628 | 632 | 322 | 221 | 159 | 126 | 109 | 188 |

### Tableau XVIII.

| $l$. | $\frac{\frac{1}{2}\lambda_1}{l}$. | $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$. | $\frac{\lambda_1}{\lambda_3}$. | $\frac{\lambda_1}{\lambda_4}$. | $\frac{\lambda_1}{\lambda_5}$. | $\frac{\lambda_1}{\lambda_6}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 178 | 1,21 | » | » | » | » | » |
| 228 | 1,10 | 0,441 | » | » | » | » |
| 328 | 1,05 | 471 | 0,329 | » | » | » |
| 428 | 1,01 | 530 | 332 | 0,248 | » | » |
| 528 | 1,01 | 522 | 329 | 252 | 0,198 | » |
| 628 | 1,01 | 509 | 349 | 251 | 0,109 | 0,172 |
| Série harmonique. | | 0,500 | 0,333 | 0,250 | 0,200 | 0,166 |

TABLEAU XIX.

Écartement des fils parallèles.................... $10^{cm}$
Condensateur : armatures de $10^{cm}$ : écartement.. $2^{cm}$

| $l$. | $\frac{1}{2}\lambda_1$. | $\frac{1}{2}\lambda_2$. | $\frac{1}{2}\lambda_3$. | $\frac{1}{2}\lambda_4$. | $\frac{1}{2}\lambda_5$. | $\frac{1}{2}\lambda_6$. | Hors série. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 148 | 147 | » | » | » | » | » | 196 |
| 178 | 205 | » | » | » | » | » | 162 |
| 228 | 238 | » | » | » | » | » | 178 |
| 278 | 285 | 141 | » | » | » | » | 187 |
| 328 | 330 | 163 | 110 | » | » | » | 192 |
| 378 | 380 | 176 / 204 ? | 125 | » | » | » | 176 / 204 ? |
| 428 | 427 | 223 | 142 | 104 | » | » | 183 |
| 528 | 520 | 269 | 168 | 134 | 106 | » | 192 |
| 628 | 635 | 316 | 217 | 157 | 127 | 106 | 182 |

TABLEAU XX.

| $l$. | $\frac{\frac{1}{2}\lambda_1}{l}$. | $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_4}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_5}{\lambda_1}$. | $\frac{\lambda_6}{\lambda_1}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 148 | 1,00 | » | » | » | » | » |
| 178 | 1,15 | » | » | » | » | » |
| 228 | 1,04 | » | » | » | » | » |
| 278 | 1,02 | 0,495 | » | » | » | » |
| 328 | 1,00 | 494 | 0,333 | » | » | » |
| 378 | 1,00 | ? | 329 | » | » | » |
| 428 | 1,00 | 522 | 332 | » | » | » |
| 528 | 0,98 | 519 | 323 | 0,257 | 0,204 | » |
| 628 | 1,01 | 497 | 341 | 248 | 200 | 0,168 |
| Série harmonique. | | 0,500 | 0,333 | 0,250 | 0,200 | 0,166 |

*Excitateur avec condensateur primaire.* — L'introduction d'un condensateur aux extrémités du primaire entraîne des variations de plusieurs natures dans les phénomènes observés.

Si nous comparons les longueurs d'onde fondamentales, obtenues sans le condensateur et avec le condensateur, nous trouvons que ces dernières sont d'abord plus grandes,

mais que la différence va en diminuant à mesure que $l$ augmente, et finalement devient de l'ordre des erreurs de mesure. Cette allure du phénomène s'explique aisément. Tant que $l$ n'a qu'une valeur assez petite, les vibrations que nous observons sont celles de l'ensemble formé par le primaire et le secondaire : la capacité du primaire influe sur leur longueur d'onde. Quand $l$ devient très grand, nous observons les vibrations propres du secondaire : la capacité du primaire n'a plus d'influence sur la longueur d'onde.

L'influence de la capacité du primaire se fait sentir sur les longueurs d'onde des tons supérieurs plus longtemps, c'est-à-dire jusqu'à des valeurs plus grandes de $l$ : pour nous en rendre compte, il suffit de rappeler ce que nous avons dit ci-dessus : que les tons supérieurs sont les tons fondamentaux qui correspondent à des valeurs plus petites de $l$.

Ces remarques rentrent immédiatement dans ce qui précède; mais il faut encore signaler une circonstance qui nous apprendra quelque chose de plus.

Dans le Tableau XV, les longueurs d'onde sont simplement rangées par ordre de grandeur décroissante. Dans ces conditions, la suite des rapports $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \dots, \frac{\lambda_8}{\lambda_1}$ qui figurent dans le Tableau XVI n'est pas très régulière.

Cependant il est manifeste que l'on pourrait rendre cette marche plus satisfaisante en supprimant dans la dernière ligne du Tableau XVI le nombre 0,225, dans l'avant-dernière le nombre 0,242, etc. La suite des longueurs d'onde conservées formerait alors une série quasi harmonique (*cf.* Tableau XV *bis* et XVI *bis*), aussi régulière que nous l'avons trouvée dans les expériences précédentes. Visiblement nous retrouvons ici la série des tons propres au secondaire, comme nous l'avons obtenue précédemment.

Mais que représente alors cette longueur d'onde que

nous devons laisser de côté dans notre nouveau groupement ? La signification que nous devons lui attribuer n'est guère douteuse, si nous faisons les remarques suivantes :

D'abord, cette longueur d'onde ne croît pas d'une manière continue avec $l$, mais oscille entre deux valeurs extrêmes [entre 146 et 181 (Tableau XV *bis*), entre 171 et 199 (Tableau XVII), entre 162 et 204 (Tableau XIX)]. Par contre, elle augmente avec la capacité du primaire. Enfin, la vibration correspondante se distingue encore des autres par un troisième caractère.

L'intensité lumineuse du tube, qui mesure jusqu'à un certain point l'intensité de la vibration, ne varie pas d'une manière continue avec la longueur $l$, ainsi qu'il arrive pour les autres vibrations. Tantôt elle est très vive, tantôt suffit à peine pour déceler les nœuds.

La conclusion s'impose : cette vibration est une vibration forcée du secondaire, dont la période dépend essentiellement de la période propre du primaire. Le phénomène que nous observons sur cette vibration est le phénomène proprement dit de la résonance multiple. Le secondaire joue le rôle du résonateur et indique différentes périodes pour un même primaire.

La présence de ces deux séries de vibrations est conforme du reste à ce que prévoit la théorie, si l'on considère le secondaire comme un résonateur et le primaire comme un excitateur.

Supposons, en effet, comme on le fait généralement, que l'état électrique du résonateur soit représenté par une variable $\varphi$ qui vérifie l'équation différentielle :

$$(1) \qquad \frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2\beta\frac{d\varphi}{dt} + (b^2 + \beta^2)\varphi = F(t);$$

$\varphi$ représentera la différence de potentiel entre les extrémités du résonateur, par exemple. La fonction $F(t)$ représente la force émanée de l'excitateur qui agit sur le réso-

nateur : cette fonction est de la forme

$$F(t) = Ae^{-\alpha t} \sin(at + h), \tag{2}$$

c'est-à-dire que nous admettons que l'excitateur est le siège d'oscillations amorties.

D'après une proposition bien connue, l'intégrale générale de l'équation (1) est de la forme

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2,$$

$\varphi_1$ étant une solution particulière de l'équation (1), $\varphi_2$ l'intégrale de l'équation sans second membre. Ici, on aura

$$\varphi_1 = e^{-\alpha t}(A_1 \sin at + B_1 \cos at),$$
$$\varphi_2 = e^{-\beta t}(B_1 \sin bt + B_2 \cos bt).$$

Le mouvement de l'électricité dans le résonateur peut être regardé comme la superposition de deux mouvements partiels :

1° Une vibration forcée $\varphi_1$ dont la période et l'amortissement sont ceux de l'excitateur;

2° Une vibration propre $\varphi_2$ dont la période et l'amortissement sont caractéristiques du résonateur [1].

La division des vibrations en deux groupes, que nous avons opérée ci-dessus en nous guidant sur des données purement expérimentales, correspond à cette décomposition analytique.

Il est indispensable d'ailleurs de répéter ici la remarque faite par M. Bjerknes.

D'une manière générale, les ondes se réfléchissent indéfiniment entre le résonateur et l'excitateur. La forme donnée à l'équation (1) suppose que la distance entre le résonateur et l'excitateur est suffisante pour que l'on puisse négliger l'influence de ces réflexions. Sinon, on observerait, non plus les périodes appartenant aux con-

---

[1] BJERKNES, *loc. cit.*

ducteurs séparément, mais à leur ensemble. C'est bien ce que nous avons constaté quand les longueurs $l$ du secondaire étaient relativement petites.

M. Bjerknes dit encore :

« Une étude théorique plus approfondie décidera quelle doit être la distance entre les deux instruments pour que cette condition soit remplie. La théorie de Thomson indique que le carré du coefficient d'induction mutuelle doit être négligeable vis-à-vis du produit des coefficients d'induction propre, ce qui est d'ailleurs réalisé déjà pour des distances très petites. Pour éliminer l'influence des réflexions successives, il faut accroître la distance au delà de cette limite; mais il suffit vraisemblablement de prendre la plus petite distance entre les deux instruments plus grande que leurs dimensions linéaires. »

D'après les expériences décrites tout à l'heure, nous voyons que cette condition est réalisée aussi quand la longueur $l$ du secondaire est grande, puisque nous observons alors les vibrations propres de ce secondaire. Quand $l$ augmente, le coefficient d'induction propre du secondaire augmente : il semble donc que ce fait est conforme à la règle de Thomson. Cependant nous trouvons les vibrations propres du secondaire à partir d'une valeur plus petite de $l$, quand les fils sont plus écartés ; d'après la règle de Thomson, ce devrait être l'inverse, puisque le coefficient d'induction propre par unité de longueur est alors plus petit. Des expériences plus complètes seraient nécessaires pour élucider ce point.

Nous avons vu plus haut (p. 233 et 234) que Mazzotto a observé : une vibration primaire, dont la période augmente de la même manière que l'on augmente la capacité ou l'induction propre du circuit excitateur ; une vibration secondaire dont la période dépend beaucoup moins de la capacité du circuit excitateur, mais augmente rapidement avec l'induction propre de l'excitateur ou du circuit secondaire.

Ces observations sont exactes ; mais en voulant faire rentrer ces vibrations dans un même groupe, Mazzotto n'a pu trouver la loi simple du phénomène.

### C. — Excitateur de Lecher.

L'excitateur de Lecher a été décrit précédemment (*voir* p. 210 et suiv.). L'appareil employé ici est conforme à cette description, à cela près que les fils secondaires sont parallèles sur toute leur longueur. Les boules entre lesquelles éclate l'étincelle principale sont portées par des fils supplémentaires, repliés vers le bas, afin de pouvoir faire plonger les boules dans le pétrole. La longueur de chacun de ces fils, depuis les plaques primaires jusqu'aux boules, est de $15^{cm}$ environ.

Comme les fils secondaires sont parallèles sur toute leur longueur, on peut appliquer au circuit comprenant ces fils jusqu'au premier pont et les condensateurs, la formule de Cohn et Heerwagen comme l'a fait Salvioni.

Soient $l$ la longueur des fils comptée à partir des plaques secondaires jusqu'au premier pont, $d$ l'écartement de ces fils, R leur rayon, $c$ la capacité du système de condensateurs, exprimée en unités du système électrostatique ; les longueurs d'onde $\lambda$ des vibrations possibles du circuit sont données par l'équation :

$$(1) \qquad \frac{2\pi l}{\lambda} \operatorname{tang} \frac{2\pi l}{\lambda} = \frac{l}{4c \log \frac{d}{\mathrm{R}}}.$$

On pourrait calculer $c$ *a priori*, d'après les dimensions des plaques et leur écartement, en employant la formule de Kirchhoff [1],

$$c = \frac{\rho^2}{4a} + \frac{\rho}{4\pi}\left[\log \frac{16\pi(a+b)\rho}{ea^2} + \frac{b}{a}\log\frac{a+b}{b}\right],$$

(1) Kirchhoff, *Ges. Abh.*, p. 101.

où $\rho$ désigne le rayon des plaques, $a$ leur écartement, $b$ leur épaisseur et $e$ la base des logarithmes népériens. Mais dans le cas actuel ce procédé serait absolument illusoire, parce que la capacité des condensateurs est du même ordre de grandeur que la capacité des pièces accessoires, dont ce calcul ne tient pas compte.

En effet, les plaques ont $10^{cm}$ de diamètre et sont écartées de $4^{cm}$, $2^{cm}$ ou $1^{cm}$. La capacité du système des deux condensateurs, réunis en cascade par l'étincelle, est égale à la moitié de leur capacité individuelle. Comme nous voulons avoir seulement l'ordre de grandeur de cette capacité, il suffira de prendre la formule simple $c = \frac{\rho^2}{4a}$, ce qui nous donnera pour la plus grande, correspondant à $a = 1$,

$$\frac{1}{2}\frac{\rho^2}{4a} = \frac{1}{2}\frac{25}{4} = 3,125.$$

Les boules entre lesquelles éclate l'étincelle ont $1^{cm}$ de diamètre et ne sont écartées que de $2^{mm}$ au plus; leur capacité est donc comparable à celle des condensateurs.

Il est donc préférable de faire la vérification d'une manière un peu différente.

Soit $\lambda$ la longueur d'onde fondamentale mesurée pour une valeur déterminée de $l$. On prendra la plus grande valeur de $l$, parce que les écarts entre la forme réelle du circuit et la forme simple qu'on lui a supposée ont une importance moindre. Admettons que cette valeur de $\lambda$ satisfasse à l'équation (1); nous pouvons l'y substituer et ensuite résoudre cette équation par rapport au facteur

$$\frac{1}{4c\log\frac{d}{R}}.$$

Ensuite, pour les autres valeurs de $l$, nous porterons dans l'équation la valeur ainsi déterminée de ce facteur.

Nous résoudrons l'équation par rapport à $\lambda$ et comparerons les $\lambda$ ainsi calculés à ceux que donne l'expérience.

L'équation en $\lambda$ est une équation transcendante, pour laquelle il n'y a pas de formule de résolution en termes finis. Le procédé de résolution qui a paru le plus commode est un procédé graphique.

On trace la courbe

$$(2) \qquad y = \log x + \log \operatorname{tang} x$$

en posant

$$x = \frac{2\pi l}{\lambda}.$$

Il suffit ensuite de tracer pour chaque valeur de $l$ la droite

$$y_1 = \log l - \log \frac{1}{4c \log \frac{d}{R}}.$$

Les abscisses des points d'intersection de cette droite avec la courbe (2) vérifient l'équation

$$\log x + \log \operatorname{tang} x = \log l - \log \frac{1}{4c \log \frac{d}{R}},$$

qui n'est autre que l'équation (1).

En même temps, le diagramme donne, comme nous le verrons, une idée d'ensemble de l'allure des phénomènes.

Appliqué au cas où les armatures des condensateurs sont écartées de $1^{cm}$ et les fils parallèles de $4^{cm}$, ce calcul donne pour la capacité totale de l'excitateur

$$c = 7,17.$$

La capacité calculée du système de condensateurs ne fait donc que la moitié à peine de la capacité totale, même dans ce cas où elle a la valeur la plus grande qui lui ait été donnée.

Dans les Tableaux ci-après, les nombres mis entre parenthèses sont les valeurs de $\lambda$ calculées ainsi.

TABLEAU XXI.

*Écartement des armatures : 4^cm^.*

| | cm |
|---|---|
| Diamètre des fils parallèles......... | 0,2 |
| Écartement......................... | 10 |
| Diamètre des armatures............ | 10 |

| $l$. | $\frac{\lambda_1}{2}$. | $\frac{\lambda_3}{2}$. | $\lambda'$. |
|---|---|---|---|
| 0........ | » | » | 77 |
| 40........ | 167 (161) | » | 74 |
| 60........ | 219 (210) | » | 76 |
| 100........ | 302 (296) | 90 (87) | 73 |
| 120........ | 347 (338) | 107 (103) | 72 |
| 150........ | 400 (admis) | 128 (125) | 77 |

TABLEAU XXII.

*Écartement des armatures : 2^cm^.*

| $l$. | $\frac{\lambda_1}{2}$. | $\frac{\lambda_3}{2}$. | $\frac{\lambda_5}{2}$. | $\lambda'$. |
|---|---|---|---|---|
| 0...... | » | » | » | 99 |
| 50...... | 225 (207) | » | » | 86 |
| 100...... | 333 (336) | 104 (89) | » | 97 |
| 150...... | 435 (428) | 134 (128) | 70 (71) | 84 |
| 200...... | 530 (admis) | 172 (165) | 96 (94) | 96 ? |

TABLEAU XXIII.

*Écartement des armatures : 1^cm^.*

| $l$. | $\frac{\lambda_1}{2}$. | $\frac{\lambda_3}{2}$. | $\frac{\lambda_5}{2}$. | $\frac{\lambda_7}{2}$. | $\lambda'$. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.... | » | » | » | » | 121 |
| 50.... | 256 (241) | » | » | » | 82 |
| 100.... | 380 (373) | 107 (92) | » | » | 75 |
| 150.... | 489 (485) | 143 (133) | 68 (72) | » | 89 |
| 200.... | 592 (admis) | 180 (173) | 105 (95) | 66 (65) | 81 |

Les longueurs d'onde calculées sont très voisines des longueurs d'onde observées. Les écarts sont à vrai dire

plus grands que les erreurs possibles d'observation et tous dans le même sens; les nombres calculés sont tous plus petits que les nombres observés. Mais cet écart systématique pourrait être attribué à ce que la valeur de $l$ introduite dans le calcul est plus petite que la longueur réelle; on n'a pas tenu compte en effet des portions de fil joignant les plaques primaires aux pôles de l'étincelle. C'est peu probable cependant, car la différence serait plus grande, et de plus nous verrons que nous devons considérer le système vibrant comme limité, en général, aux plaques secondaires.

Dans la colonne $\lambda'$ des Tableaux figure une longueur d'onde que ne fait pas prévoir la formule. Mais la signification de cette longueur d'onde est évidente; nous retrouvons un phénomène analogue à celui que nous avons signalé dans l'excitateur Blondlot. Cette longueur d'onde est à peu près indépendante de la longueur $l$ du secondaire, mais elle varie avec la capacité. En outre on l'observe seule quand le premier pont touche les plaques secondaires ($l = 0$).

Elle correspond donc à la vibration propre du circuit formé par les plaques primaires et les fils qui vont à l'étincelle, vibration que le secondaire décèle à la manière d'un résonateur; comme nous l'avons déjà observé dans l'excitateur Blondlot, l'intensité de cette vibration ne varie pas d'une manière continue avec $l$, mais oscille entre certaines limites : tantôt elle est très marquée, tantôt à peine perceptible.

D'autre part, calculons la longueur $l$ qui satisfait à l'équation (1) quand on y remplace $\lambda$ par $\lambda'$ et le facteur $\frac{1}{4c \log \frac{d}{R}}$ par la valeur calculée précédemment; nous trouverons des valeurs comprises entre $15^{cm}$ et $20^{cm}$, c'est-à-dire une longueur voisine de celle des fils allant des plaques primaires à l'étincelle.

Cette vérification est dans le cas actuel assez grossière ; mais nous la retrouverons dans des conditions tout à fait probantes (p. 283 et suiv.).

La formule de Cohn et Herwagen se vérifie donc tant pour l'onde fondamentale que pour les ondes supérieures et nous pouvons nous en servir pour étudier les lois de ces dernières et en particulier utiliser le diagramme (*fig.* 7) à l'aide duquel nous avons résolu l'équation.

La courbe

$$y = \log x + \log \operatorname{tang} x$$

se compose d'une infinité de branches admettant chacune deux asymptotes parallèles à l'axe des $y$ :

$$x = K\pi$$
$$x = (2K+1)\frac{\pi}{2},$$

K étant un nombre entier positif (*fig.* 7). Sur la figure, les diverses branches ont été ramenées vers l'origine, en diminuant toutes les abscisses de $K\pi$ pour économiser l'espace.

Comme nous l'avons dit, les racines de l'équation, pour une valeur donnée du second membre, sont les abscisses des points d'intersection de ces branches de courbe avec la droite

$$y_1 = \log l - \log 4c \log \frac{d}{R}.$$

Pour de très grandes valeurs absolues de $y$, les branches de courbe, étant très voisines de leurs asymptotes, se confondent très sensiblement avec un faisceau de droites *parallèles à l'axe des $y$ et parallèles entre elles.* Dans ce cas, les valeurs de $x$ formant un système de solutions sont alors très voisines de

$$\frac{\pi}{2}, \quad \frac{3\pi}{2}, \quad \dots, \quad (2K-1)\frac{\pi}{2} \quad (y_1 > 0)$$

ou de

$$\pi, \quad 2\pi, \quad 3\pi, \quad \dots, \quad (K\pi) \quad (y_1 < 0).$$

La série des ondes supérieures est donc dans ces conditions à peu près harmonique. Les longueurs d'onde successives sont :

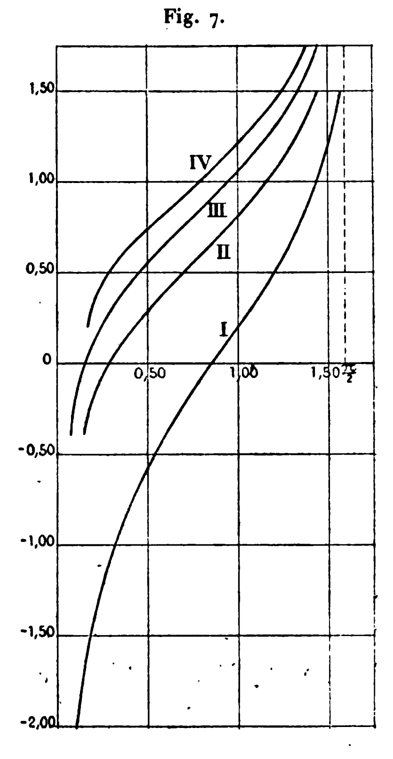
$$4l, \quad \frac{4l}{3}, \quad \ldots, \quad \frac{4l}{2K-1}$$

ou

$$2l, \quad \frac{2l}{2} \quad \ldots, \quad \frac{2l}{K}.$$

Il est presque inutile d'insister sur l'analogie acoustique :

Fig. 7.




dans le premier cas, nous avons l'analogue d'un tuyau fermé ; dans le second, celui d'un tuyau ouvert.

Et effectivement, remarquons d'abord que la valeur de $4c\log\frac{d}{R}$ dépend surtout de $c$, car en pratique le quo-

tient $\frac{d}{R}$ ne peut varier que dans des limites très restreintes. L'ordonnée $y_1$ sera donc très grande et positive quand la capacité $c$ sera très petite. Si $c$ était rigoureusement nul, $y_1$ serait infini. Lorsque les fils ont leur extrémité libre, $c$ est très petit, et nous avons à l'extrémité un ventre; à l'autre extrémité, marquée par le pont, se trouve un nœud. Le système vibrant est donc analogue à un tuyau fermé, puisque les ondes stationnaires aux extrémités sont de nature différente.

L'ordonnée $y_1$ sera très grande et négative quand $c$ sera très grand : nous avons alors un nœud au voisinage du condensateur (¹); les ondes stationnaires aux deux extrémités du système sont de même nature, comme dans le tuyau ouvert.

Ces conditions limites ne peuvent que difficilement se réaliser dans le dispositif de Lecher. Mais les conclusions qui s'y rapportent sont d'une application tout à fait générale, et nous les avons vérifiées dans le cas du dispositif de Blondlot.

La discussion de la formule conduit donc pour ces cas limites aux conséquences qu'on devait en attendre.

En dehors de ces cas limites, les longueurs d'onde des tons supérieurs sont entre elles dans des rapports qui

---

(¹) Dans des circonstances données, un condensateur placé en dérivation sur les fils parallèles peut jouer tout à fait la même rôle qu'un pont conducteur (*cf.* Drude, *Physik des Æthers*, p. 385). Il arrive même qu'un condensateur de capacité relativement faible équivaut à un pont, comme je l'ai constaté par hasard en cours d'expériences. Je me proposais de déterminer la longueur de fils « équivalente » à un condensateur et, à cet effet, je déplaçais le condensateur le long des fils jusqu'à ce que la résonance se produisît. Les armatures n'avaient que $5^{cm}$ de diamètre et étaient écartées de $5^{cm}$. Je constatai la résonance pour des positions identiques à celles qu'il fallait donner à un pont, à tel point que je crus d'abord à l'existence d'un court circuit entre les armatures. Ce n'est qu'après avoir écarté les armatures à $1^{cm}$ environ que les positions du condensateur correspondant furent nettement différentes de celles du pont.

peuvent prendre toutes les valeurs possibles. Ces rapports sont cependant, dans les expériences décrites, où la capacité des condensateurs est faible, toujours voisins des termes impairs de la série harmonique.

Une autre série d'expériences, dans laquelle les fils parallèles étaient écartés de $4^{cm}$, les autres conditions restant les mêmes, a donné des résultats tout à fait analogues ; les nombres calculés et observés présentent une concordance aussi satisfaisante que dans le cas précédent; je ne les reproduis pas, pour ne pas multiplier outre mesure les Tableaux numériques.

## IV. — Excitateur de Lecher avec fils primaires de longueur notable.

Dans l'excitateur étudié au Chapitre précédent, l'étincelle était aussi rapprochée des plaques primaires que le permettait la disposition de l'appareil. On peut aussi intercaler entre ces plaques et les pôles de l'étincelle des fils parallèles situés sur le prolongement des fils secondaires et de longueur notable.

Les longueurs d'onde observées dans ces conditions sont groupées dans le Tableau XXIV.

Les phénomènes sont ici plus compliqués, et il n'est pas aisé de classer les longueurs d'onde de façon à manifester d'un seul coup leur allure.

Considérons d'abord l'avant-dernière ligne du Tableau. Elle contient des longueurs d'onde observées quand les fils primaires ont une longueur de $150^{cm}$ et les fils secondaires une longueur de $300^{cm}$. Or, dans cette ligne, nous retrouvons les longueurs d'onde 438, 133, 84, qui, aux erreurs d'expérience près, sont celles qu'on obtient avec les fils primaires de 150 et les fils secondaires de 0 (435, 134, 80); les chiffres correspondants sont imprimés en gras. Ces mêmes longueurs d'onde se retrouvent encore pour $l_1 = 150$, $l_2 = 250$. De même pour $l_1 = 100$

et $l_2 = 250$, nous observons les longueurs d'onde 331, 103, observées pour $l_1 = 100$ et $l_2 = 0$. Cependant, la position du pont fixe ne répond pas à un nœud préexistant des vibrations ainsi retrouvées.

Lorsque le secondaire est très long, c'est-à-dire quand sa longueur dépasse notablement celle du primaire, il fonctionne comme un résonateur et permet de déceler les vibrations propres du primaire.

Les autres longueurs d'onde tendent visiblement vers celles qui correspondent aux vibrations propres du secondaire, quand la longueur de ce dernier augmente.

Le phénomène est donc identique à celui que nous avons discuté dans le Chapitre précédent.

Lorsque les systèmes sont plus courts, toutes les longueurs d'onde observées varient, qu'on fasse varier soit le primaire, soit le secondaire : dans ce cas, nous devons donc considérer les vibrations correspondantes comme celles de l'ensemble du système.

Les périodes de ces vibrations peuvent être données par la formule de Salvioni, dans laquelle il suppose le système vibrant en entier; mais la formule ne peut donner les périodes des vibrations séparées du primaire et du secondaire, et c'est sans doute quelques-unes de ces vibrations que Salvioni observait sans pouvoir les faire rentrer dans la théorie.

Nous voyons aussi maintenant comment il faut modifier la proposition de von Geitler, ou plutôt quelle extension il faut lui donner. Un système complexe, formé par la réunion de deux excitateurs simples, peut donner, non pas seulement deux vibrations indépendantes, mais deux séries de vibrations indépendantes d'une série à l'autre, chaque série comprenant un ton fondamental et des tons supérieurs.

Le Tableau XXIV permet encore de faire une remarque : Si l'on échange $l_1$ et $l_2$, on retrouve les mêmes longueurs d'onde; cela revient à dire que le pont et l'étincelle

peuvent être interchangés sans modifier l'état vibratoire du système ([1]).

TABLEAU XXIV.

| Longueurs des fils secondaire $l_2$. | primaire $l_1$. | Longueurs d'onde observées. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (1) 0... | 0 | » | » | » | » | » | » |
| | 50 | 227 | 58 | » | » | » | » |
| | 100 | 347 | 105 | » | » | » | » |
| | 150 | 444 | **145** | 83 | » | » | » |
| (2) 50... | 0 | 225 | 80 | » | » | » | » |
| | 50 | 259 | 162 | 58 | » | » | » |
| | 100 | 361 | 192 | 103 | 60 | » | » |
| | 150 | 449 | 201 | **133** | 80 | 55 | » |
| (3) 100... | 0 | **333** | **104** | 97 | » | » | » |
| | 50 | 344 | 195 | 57 | » | » | » |
| | 100 | 393 | 278 | 107 | 88 | » | » |
| | 150 | 463 | 301 | **140** | 80 | » | » |
| (4) 150... | 0 | **435** | **134** | **80** | 70 | » | » |
| | 50 | 440 | 200 | 123 | 74 | 58 | » |
| | 100 | 465 | 212 | 129 | 103 | » | » |
| | 150 | 503 | 376 | **139** | 123 | 82 | » |
| (5) 200... | 0 | 530 | 172 | 77 | 63 | » | » |
| | 50 | 552 | 217 | 157 | 95 | 69 | 57 |
| | 100 | 550 | 322 | 164 | 105 | 93 | » |
| | 150 | 567 | 406 | **142** | 115 | 82 | » |
| (6) 250... | 0 | 630 | 201 | 123 | 89 | » | » |
| | 50 | 643 | 230 | 181 | 116 | 63 | 57 |
| | 100 | 648 | **331** | 197 | 118 | **103** | » |
| | 150 | 659 | **430** | 202 | **139** | 115 | **84** |
| 300... | 150 | 757 | **438** | 237 | 147 | **133** | **84** |
| (350). | (150) | » | (436) | » | » | » | » |

Puisque, dans des conditions convenables, nous observons les vibrations propres du primaire et celles du secondaire, nous conclurons de ce qui précède que le primaire

([1]) Cette propriété a été démontrée par des expériences effectuées dans ce but spécial par Apt [*Ueber den Einfluss des primären Erregers auf Form und Intensität der elektrischer Schwingungen im Lecher'schen System* (*Wied. Ann.*, t. LXI, p. 293-314.)]. Ici, les nombres présentent quelque irrégularité, parce que la longueur des fils qui relient les extrémités des fils primaires à l'étincelle est assez différente de celle du pont.

est aussi le siège de vibrations multiples, dont les longueurs d'onde tendent vers les termes impairs d'une série harmonique, quand ce primaire devient très long ([1]).

Cette conclusion n'est applicable qu'aux expériences dans lesquelles la réaction du secondaire sur le primaire est négligeable (*cf.* le Chapitre précédent). Dans les expériences faites au moyen d'un seul pont, cette réaction varie avec la position du pont et dépend ainsi de l'ordre du nœud observé : c'est sans doute pour cette raison que certains observateurs ont trouvé que les internœuds correspondant à une même vibration diminuaient quand ils se rapprochaient des plaques secondaires : ce point serait à étudier plus complètement.

Puisque, le secondaire étant assez long, nous observons les vibrations propres du primaire, nous pouvons dire que ce primaire vibre comme s'il était isolé. Il ne diffère alors par aucune propriété essentielle d'un excitateur de Hertz. Par conséquent :

Un excitateur de Hertz dont la longueur est suffisante par rapport à sa capacité émet un système de vibrations dont les longueurs d'onde forment une suite à intervalles finis : cette suite tend, quand la longueur devient très grande, vers la série harmonique.

Des expériences sont effectuées actuellement dans le laboratoire du professeur Drude pour vérifier cette proposition par des mesures directes; nous apprenons, par une communication verbale du professeur Drude, que les résultats préliminaires sont conformes aux prévisions.

---

([1]) Le cas échéant, deux vibrations appartenant en propre, l'une au primaire, l'autre au secondaire, prennent des longueurs d'onde très voisines. Les intervalles dans lesquels le pont mobile peut être déplacé sans que le tube s'éteigne empiètent l'un sur l'autre et même se confondent en grande partie. Si l'on n'apporte pas beaucoup d'attention dans ce cas, il est très facile de conclure à l'existence d'un seul nœud; la position de ce nœud n'est pas alors rigoureusement celle de l'un des nœuds réels; c'est peut-être aussi cette circonstance qui a fait croire à certains observateurs que les nœuds n'étaient pas équidistants.

Par des considérations de théorie pure, M. Abraham [1] est arrivé à conclure que la méthode d'observation employée dans les expériences décrites ci-dessus ne peut servir à déceler les vibrations supérieures d'ordre pair. Il semble y avoir contradiction formelle entre cette théorie et l'expérience. Mais en toute rigueur le raisonnement de M. Abraham s'applique seulement aux vibrations dans un conducteur ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution; il n'est pas évident que ses conclusions soient valables pour les systèmes réels, même quand on fait tendre l'ellipsoïde vers un cylindre par une variation convenable de ses paramètres.

## CONCLUSIONS.

En étudiant les ondes électriques propagées dans les fils qui proviennent d'un des excitateurs usuels, Lecher, Blondlot ou Blondlot-Drude, on observe des ondes de période différente, d'autant plus nombreuses que le système est plus long.

Tant que l'excitateur est relativement court, les vibrations correspondantes doivent être regardées comme les vibrations de l'ensemble de l'excitateur. Cependant on peut déjà en distinguer deux groupes : l'un dont les périodes sont voisines des périodes propres du primaire, l'autre dont les périodes sont voisines des périodes propres du secondaire.

A mesure que le primaire (ou le secondaire) devient plus long, le groupement devient plus net, et à la limite on observe d'une part les périodes propres du primaire, d'autre part les périodes propres du secondaire.

Dans chacun des groupes, les longueurs d'onde forment une suite qui tend vers une série harmonique à mesure

---

(1) M. Abraham, *Die elektrischen Schwingungen um einen stabförmigen Leiter behandelt nach der Maxwell'schen Theorie* (*Wied. Ann.*, t. LXVI, p. 435).

que la longueur du système vibrant augmente. Si le circuit vibrant est fermé métalliquement aux deux extrémités, si ces extrémités correspondent toutes deux à des nœuds, la série des longueurs d'onde forme une série harmonique complète. Si le circuit est ouvert à une extrémité (sans capacité notable), et fermé à l'autre, la série des longueurs d'onde ne renferme que les termes impairs de la série harmonique.

Au point de vue qualitatif, l'allure des phénomènes relatifs à ces vibrations supérieures peut se prévoir par la considération des phénomènes acoustiques analogues; cette analogie m'a constamment servi de guide aux débuts de mes recherches et m'a été très utile.

Si cette analogie a été niée par les précédents observateurs, c'est qu'ils n'ont pas comparé les phénomènes dans les conditions où cette comparaison est légitime.

Les sons supérieurs harmoniques ne forment plus qu'un cas particulier : celui où le système vibrant (tuyau ou corde) a des propriétés géométriques et élastiques uniformes.

Les résultats observés rendent très probable l'existence, dans l'excitateur de Hertz, de vibrations multiples formant une suite quasi harmonique : la théorie de M. Bjerknes s'appliquerait séparément à chaque couple formé par une de ces vibrations et la vibration du résonateur de période voisine. Ce n'est, bien entendu, qu'une hypothèse ; seule une étude complète serait à même de permettre une conclusion définitive à ce sujet.

## SUR UN ANALYSEUR A PÉNOMBRE ;

PAR M. MACÉ DE LÉPINAY.

Je lis dans le Mémoire de M. H. Pellat, *Sur la mesure du pouvoir rotatoire du sucre,* paru dans le fascicule de juillet 1901 des *Annales de Chimie et de Physique* (page 293) :

« Comme, pour remplir la troisième partie du programme (variation du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde de la radiation éclairante), j'avais à opérer dans diverses couleurs, j'ai remplacé le système des lames demi-onde par un système de plaques de quartz à deux rotations, assez minces pour ne faire tourner le plan de polarisation que d'un très petit angle, correspondant au maximum de sensibilité. *Ce dispositif a été imaginé et m'a été fourni par M. Werlein.* »

Cette assertion de M. Werlein, que M. Pellat ne fait d'ailleurs que reproduire, ne me semble pas justifiée. J'ai, en effet, signalé dès 1885 (*Journal de Physique*, 2e série, t. IV, page 267, note), l'emploi fait par moi, dans le même but, d'une lame mince de quartz à deux rotations, taillée sur ma demande par M. Pellin. Quelques années plus tard, cette même méthode et la même lame étaient employées, sur mes conseils, par M. Beaulard, dans sa Thèse, préparée à Marseille, sur la coexistence du pouvoir rotatoire et de la double réfraction dans le quartz (*Annales de la Faculté des Sciences de Marseille*, t. I, p. 22, et *Journal de Physique*, 3e série, t. II, p. 398).

M. Pellat ajoute : « Le dispositif de M. Werlein est inférieur à celui de M. Laurent sous deux rapports : on ne peut pas modifier, selon l'intensité de la lumière employée, l'angle des deux plans de polarisation, pour les rayons qui sortent du système, etc.... »

J'ai eu récemment (*Journal de Physique*, 3e série, t. IX, p. 585) l'occasion de montrer qu'il était possible d'obvier à cet inconvénient par l'emploi (qui m'a été suggéré par M. Perot) d'une double lame légèrement prismatique. Il devient possible de faire varier l'épaisseur employée du quartz mince à deux rotations et de réaliser, quelle que soit la longueur d'onde de la radiation employée, les conditions de sensibilité maximum.

*Le Gérant* : GAUTHIER-VILLARS.

# DESCRIPTION D'UN NOUVEAU FOUR CHAUFFÉ AU MOYEN DU CHALUMEAU A OXYGÈNE ET HYDROGÈNE;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Lorsque nous avons cherché à reproduire le diamant, nous avons bien vite reconnu que nos recherches devaient s'étendre et embrasser l'étude des différentes variétés de carbone.

Cette question ainsi généralisée comprenait un chapitre intéressant qui était celui de la solubilité du carbone dans les métaux en fusion. Et comme un certain nombre de ces métaux avaient un point de fusion très élevé, nous avons pensé à entreprendre des expériences au moyen du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

Cet appareil déjà ancien a été employé par les chimistes depuis plus d'un siècle. En 1782, Lavoisier ([1]) a utilisé la propriété comburante de l'oxygène en le faisant agir sur les gaz carburés produits par une lampe d'émailleur ([2]).

([1]) Nous devons rappeler que Lavoisier avait entrepris antérieurement des recherches sur la fusion des corps par la chaleur solaire concentrée au foyer d'une lentille : *Premier essai du grand verre ardent de M. Trudaine* et *Détail des expériences exécutées au moyen du grand verre ardent de M. Trudaine établi au jardin de l'Infante au commencement du mois d'octobre* 1764; par MM. TRUDAINE DE MONTIGNY, MACQUER, CADET, LAVOISIER et BRISSON (*Histoire de l'Académie royale des Sciences,* p. 62; 1872, et *Œuvres de Lavoisier,* t. III, p. 274 et 284; Paris, 1865).

([2]) Dès que les expériences mémorables de Priestley eurent fait connaître en 1772 quelques propriétés de l'oxygène, plusieurs chimistes pensèrent à utiliser ce gaz pour augmenter l'intensité de la combustion et par suite la température des fourneaux de laboratoire. C'est ainsi que Achard conseille en 1779 de s'en servir pour augmenter la chaleur produite par une flamme ou par la combustion du charbon. Mais ce savant ne paraît pas avoir fait d'expériences suivies sur ce sujet : *Sur un nouveau moyen de produire, avec une très petite quantité de charbon ou d'autres substances inflammables, une chaleur égale à celle qu'on peut produire par des verres et des miroirs ardents d'une grandeur considérable; avec la description d'un fourneau*

Voici ce que notre grand savant a écrit sur ce sujet :

« On fait, dans un gros charbon de bois blanc, un creux de 3 à 4 lignes seulement de profondeur; on met le corps sur lequel on veut opérer dans le creux ainsi pratiqué; on allume ensuite le charbon avec un chalumeau de verre à la flamme d'une bougie ou d'une lampe; après quoi on expose le charbon ainsi allumé au courant d'air vital qui sort avec rapidité par le bec du chalumeau » ; et plus loin : « A l'égard des corps qui ne peuvent être en contact avec le charbon embrasé, sans subir des altérations et sans changer de nature, tels que les gypses, les chaux métalliques, les substances vitreuses qui contiennent des métaux, etc., on se sert de la lampe d'émailleur, c'est-à-dire que l'on fait passer le courant d'air vital à travers la flamme d'une lampe allumée. On obtient ainsi un feu de lampe d'émailleur d'un effet beaucoup plus fort que celui de lampe d'émailleur ordinaire. Le degré de chaleur qu'on obtient par ce moyen n'est pas tout à fait aussi grand que quand on reçoit l'air vital dans le creux d'un charbon ardent; on y fond cependant la platine, mais avec quelque difficulté (1). »

Après avoir liquéfié, au moyen de ce procédé, un grand nombre de substances regardées jusqu'alors comme réfractaires, Lavoisier a pu obtenir la fusion du platine natif et la volatilisation de l'or. Voici comment il décrit ces

---

*qui, en servant à chauffer un appartement, purifie l'air qu'il renferme en le privant de son phlogistique;* par M. ACHARD (*Nouveaux Mémoires de l'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres de Berlin;* année 1779, publiés à Berlin en 1781).

De même Guyton de Morveau, dans un cours public de l'Académie de Dijon, a fondu du mica et des fragments de mine de platine en 1782 « au moyen d'une vessie remplie d'air vital et adaptée au chalumeau » : *Opuscules chimiques et physiques de Bergmann* (Traduction française, Note de Guyton de Morveau, t. II, p. 517).

(1) LAVOISIER, *Mémoire sur un moyen d'augmenter considérablement l'action du feu et de la chaleur dans les opérations chimiques* (*Histoire de l'Académie royale des Sciences*, p. 457; 1782).

expériences : « La platine brute exposée au courant d'air vital fond en quinze ou vingt secondes quand la quantité n'excède pas 5 à 6 grains ; la fusion est même très complète et le métal se met en globules très ronds : mais quand la quantité est d'un gros et au-delà, la fusion est difficile, on a de la peine à entretenir le morceau en fusion dans toutes ses parties et on ne peut pas le réunir en un globule rond. La meilleure proportion qu'on puisse employer est celle de 12 à 15 grains ; alors on obtient des globules bien fondus et bien ronds. »

« La platine exposée au foyer du grand verre ardent de Tschirnhausen s'y agglutine à la longue, mais dans les nombreuses expériences auxquelles nous l'avons soumise en 1772 et 1773, il ne nous a pas été possible de la fondre. » Puis plus loin, en parlant de l'or : « Exposé au feu, il a fondu en dix secondes, il ne s'en est pas élevé de fumée bien sensible ; cependant une cuiller d'argent, placée à quelques pouces au-dessus du globule en fusion, a été sensiblement dorée. On n'a point observé la moindre apparence de flamme (¹). »

Pour donner de la régularité et une plus grande durée à ces expériences Lavoisier avait fait construire un soufflet hydrostatique dont il a donné la description. Meusnier (²) a simplifié encore cet appareil qui, dans le laboratoire de Lavoisier, a servi à poursuivre de nombreuses recherches sur la fusion des corps (³).

---

(¹) LAVOISIER, *De l'action du feu animé par l'air vital sur les substances minérales les plus réfractaires* (*Histoire de l'Académie royale des Sciences*, p. 605 ; 1783).

(²) MEUSNIER, *Description d'un appareil propre à manœuvrer différentes espèces d'airs, dans les expériences qui en exigent des volumes considérables, par un écoulement continu parfaitement uniforme et variable à volonté et donnant à chaque instant la mesure des quantités d'air employées, avec toute la précision qu'on peut désirer* (*Histoire de l'Académie royale des Sciences*, p. 466 ; 1782).

(³) Même Recueil, LAVOISIER, *Mémoire sur l'effet que produit sur les pierres précieuses un degré de feu violent*. Année 1782, p. 476.

*Voir* aussi : *Traité élémentaire de Chimie*, par LAVOISIER (1re édition),

Nous devons aussi rappeler, au point de vue de l'historique de cette question, que la première idée du chalumeau à oxygène et à hydrogène se rencontre dans les *Œuvres de Lavoisier*. Nous trouvons en effet, à la page 465 du premier Mémoire de 1782, les lignes suivantes :

« M. le Président de Saron m'a fait part d'une autre idée très ingénieuse, pour opérer sur les corps qui ne peuvent être mis en contact avec le charbon ; elle consiste à faire concourir ensemble deux chalumeaux, dont l'un fournit de l'air vital, et l'autre de l'air inflammable. On obtient ainsi un dard de flamme très blanc, très lumineux et très chaud avec lequel on fond aisément le fer, mais avec lequel cependant il ne m'a pas été possible de fondre la platine. Cette manière d'opérer est si commode et si fort à l'abri de toute objection que je la préférerais à toute autre si elle donnait une chaleur aussi forte. Peut-être en imaginant un appareil dans lequel l'air vital environnerait de toutes parts l'air inflammable, de manière que ce dernier brûlât en quelque façon dans une atmosphère d'air vital, obtiendrait-on un effet plus considérable ; à l'aide des lumières de M. le Président de Saron j'espère parvenir à tirer parti de ce nouveau moyen. »

L'idée du chalumeau à oxygène et à hydrogène appartient donc au président de Saron, et cette idée, mise au point par Lavoisier, a été réalisée pour la première fois par un chimiste américain.

Robert Hare, professeur à l'Université de Philadelphie, construisit en 1801, pour obtenir une température élevée, le premier chalumeau à gaz dans lequel l'hydrogène ait été brûlé régulièrement dans une atmosphère d'oxygène. Il est à remarquer que ce premier chalumeau comporte la séparation complète de chaque gaz dans un tube spécial : l'oxygène et l'hydrogène ne se mélangeaient

---

t. II, p. 552 : *Des moyens d'augmenter considérablement l'action du feu en substituant le gaz oxygène à l'air de l'atmosphère.*

qu'à la sortie du chalumeau ([1]). Hare décrivit un grand nombre d'expériences intéressantes faites avec cet appareil. Il obtint de cette manière la fusion du platine déjà indiquée par Lavoisier, la fusion de l'alumine et celle du silex ([2]).

Voici comment s'exprime Robert Hare, dans son *Traité de Chimie*, au sujet de ce chalumeau :

« *Of the hydro-oxygen or compound blow-pipe.* — In the year 1801, by the invention of the hydro-oxygen or compound blow-pipe, of which I published an account the following year, I was enabled to fuse several of the pure earths which had previously been deemed infusible; and likewise not only to fuse, but to volatilize pure platinum. Subsequently, my friend Professor Silliman, by a more extended use of the instrument, fused a great number of substances insusceptible of fusion by the common blow-pipe. My Memoir was republished in London, in *Tilloch's Magazine;* also at Paris, in the *Annales de Chimie,* and was noticed by Murray in his *Treatise of Chemistry* and by Dr Hope in his *Lectures;* yet when a modification of the hydro-oxygen blow-pipe was contrived by Mr. Brooke, Dr. Clarke, by means of this modification, repeated my experiments and those of Professor Silliman, without any other notice of our pretensions than such as were calculated to convey erroneous impressions. »

« En 1801, j'ai été amené à fondre plusieurs métaux qui étaient considérés auparavant comme infusibles, grâce à l'invention du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène (ou leurs composés) sur lequel j'ai donné une note l'année suivante. J'ai fondu ainsi le platine et je l'ai même vola-

---

(1) *Mémoire sur l'usage du chalumeau,* présenté à la *Société chimique de Philadelphie,* par Robert Hare. [Extrait par P.-A. Adet, *Annales de Chimie,* 1re série, t. XLV, p. 113; 1803 (30 pluviôse, an XI).]

(2) *Voir* aussi : Robert Hare, *Note sur un chalumeau hydrostatique* (*Annales de Chimie,* 1re série, t. LX, p. 81).

tilisé. Mon ami le Professeur Silliman, en étendant ensuite les expériences, réussit à fondre un grand nombre de substances infusibles au chalumeau ordinaire. Mon Mémoire fut publié à Londres, dans le *Tilloch's Magazine*, ainsi qu'à Paris, dans les *Annales de Chimie;* il fut mentionné dans le *Traité de Chimie* de Murray et dans les *Leçons* du Dr Hope. Une modification à ce chalumeau fut faite par M. Brooke, et le Dr Clarke, après cette modification, répéta mes expériences et celles de Silliman, sans faire mention de nos recherches et en ne donnant pas sur ce sujet des renseignements exacts. »

Robert Hare décrit ensuite son chalumeau dans lequel « l'oxygène arrivait par le tube intérieur, de sorte que l'hydrogène brûlait entre un jet d'oxygène et l'air extérieur » ([1]).

Les recherches de Silliman auxquelles Robert Hare vient de faire allusion n'ont pas de valeur scientifique. L'auteur n'a opéré le plus souvent que sur des corps impurs, et il n'a donné aucune analyse ([2]).

Plus tard, en 1816, Daniel Clarke, professeur à l'Université de Cambridge, après avoir pris l'avis de Sir Humphry Davy ([3]) comprima dans le récipient du chalumeau de Newmann ([4]) le mélange détonant d'hydro-

---

([1]) *A compendium of the course of chemical instruction in the medical department of the University of Pennsylvania,* by ROBERT HARE, M. D., professor of chemistry. Fourth édition, p. 66, Philadelphia; 1840.

([2]) *Fusion du charbon, de la plombagine, de l'anthracite et du diamant, production probable de diamants,* par le professeur SILLIMAN. (Extrait du *Journal of Science,* t. XVI, p. 157. — *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. XXIV, p. 216; 1831.)

([3]) Sir Humphry Davy avait démontré expérimentalement que l'on pouvait faire brûler sans danger un mélange de deux volumes d'hydrogène et de un volume d'oxygène à l'extrémité d'un tube de verre de très petit diamètre.

([4]) *Dictionnaire de Chimie,* par ANDREW URE. Édition française, par RIFFAULT, t. II, p. 364; 1823.

gène et d'oxygène nécessaire à la formation de l'eau. Dans ces conditions le mélange des deux gaz est intime et la température de leur combustion est beaucoup plus élevée. Daniel Clarke réalisa des expériences très brillantes, et il put fondre une petite quantité de chaux et volatiliser très nettement de l'or ([1]).

Mais ces expériences étaient toujours dangereuses et à la suite de plusieurs accidents les chimistes revinrent bientôt à l'idée de la séparation des deux gaz hydrogène et oxygène.

Dans les essais précédents, la matière que l'on voulait fondre était disposée sur un morceau de graphite, et plus tard on la supportait par des fils de platine de telle sorte que la perte de chaleur par rayonnement était à peu près maximum.

Deville et Debray pensèrent alors à enfermer la flamme du chalumeau à oxygène et à hydrogène dans un four en chaux vive ([2]). Ce fut le point de départ de leurs beaux travaux sur les métaux du platine et d'une transformation complète ou plutôt d'une véritable création de l'industrie de ces métaux.

Pour opérer la fusion du platine, Deville et Debray avaient renversé le chalumeau sur le métal à fondre et, en chauffant ainsi un petit four à reverbère, ils obtenaient rapidement une température voisine de 1800°. Mais le platine est un métal inoxydable qui peut impunément être

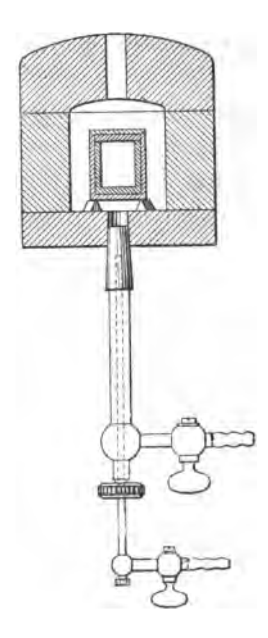
---

([1]) Lettre de M. Édouard-Daniel Clarke, professeur de Minéralogie dans l'Université de Cambridge, au rédacteur du *Journal de l'Institution royale,* contenant une relation de quelques expériences faites avec le chalumeau de M. Newmann, en brûlant, dans un haut degré de condensation, un mélange des principes constituants de l'eau à l'état gazeux. 1er septembre 1816. (*Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. III, p. 39; 1816, et t. V, p. 441; 1817.)

([2]) H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Du platine et des métaux qui l'accompagnent* (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LVI, p. 385; 1859).

conservé à l'état liquide dans une atmosphère oxydante. Au contraire, les métaux capables de fixer de l'oxygène sont tous brûlés lorsqu'on cherche à les fondre en conservant ce dispositif.

Nous avons donné alors à ce petit four la forme suivante: le creuset contenant le métal est placé au milieu d'une enceinte cylindrique. Au-dessus est disposé un



dôme percé d'une ouverture qui livrera passage aux produits de la combustion. Le cylindre et le creuset sont disposés sur un disque que traverse à frottement doux en son milieu la pointe du chalumeau. Pour que les gaz chauds puissent entourer le creuset, ce dernier est supporté par les arêtes vives de trois petits prismes. Le tout est en chaux vive. Si l'on a soin de choisir une chaux un peu hydraulique, telle que celle du banc vert du bassin parisien, employée par Deville et Debray, le creuset et le

cylindre peuvent être travaillés au tour avec facilité et le disque et le dôme taillés au couteau.

L'appareil mesure environ $12^{cm}$ de diamètre extérieur et $14^{cm}$ de hauteur. Le creuset de chaux a un diamètre de $3^{cm},5$, une hauteur de $4^{cm}$ et $2^{mm}$ à $3^{mm}$ d'épaisseur.

En employant ce dispositif le creuset est chauffé par la partie inférieure et la flamme du chalumeau l'entoure ensuite complètement. C'est le seul avantage que ce petit four présente sur le four à creuset de Deville et Debray qu'ils ont utilisé dans leur fusion de l'osmium ([1]). Nous nous sommes toujours servi dans nos expériences du chalumeau de Deville et Debray.

L'oxygène nous était fourni par l'industrie; il était analysé et ne devait pas renfermer plus de 2 à 3 pour 100 d'azote. Le gaz comprimé sortant du cylindre d'acier se rendait dans un détendeur. L'hydrogène était préparé par le zinc et l'acide sulfurique dans un grand appareil continu de Deville, séché par son passage dans un flacon de $8^{lit}$ à $10^{lit}$, rempli de gros fragments de chlorure de calcium, et conduit directement au chalumeau.

Dès le début de ces recherches, nous avons reconnu que certains métaux, le fer en particulier, fournissaient, dès qu'ils étaient fondus, des oxydes qui se combinaient à la chaux pour produire des composés doubles facilement fusibles. Le creuset était alors percé et le métal fondu tombait dans le four. Nous avons aussitôt fait mouler sous une très forte pression de petits creusets de graphite qui s'adaptaient à frottement doux dans le creuset de chaux; de sorte que le charbon n'était pas en contact avec la flamme du chalumeau. Il est en effet impossible de laisser le graphite dans le four sans enveloppe de chaux; il brûle et ne tarde pas à disparaître.

Avec le dispositif que nous venons de décrire, nous

---

([1]) *Vide supra*, p. 396 et fig. 10 du Mémoire.

avons pu porter un certain nombre de métaux à la température de 1800° en présence du carbone. Lorsque le four est bien disposé, les expériences de fusion peuvent durer facilement une heure. Et le même four en chaux servira pendant plusieurs jours si l'on a soin, en dehors des expériences, de le conserver à l'abri de l'humidité et de le consolider par quelques cercles de fil de fer.

Les essais que nous avons entrepris avec cet appareil ont duré deux années. Ils nous ont fourni des résultats souvent contradictoires. Cela n'est pas pour nous surprendre. Dans les conditions de notre expérience, la fusion du métal, en présence d'un excès de charbon, se produit dans une atmosphère riche en vapeur d'eau, c'est-à-dire oxydante. D'autre part, la combustion du charbon et la vapeur de carbone fournissent un milieu réducteur. De telle sorte que, si l'on n'atteint pas une température constante, il est impossible d'obtenir un équilibre entre ces différentes réactions. De plus, on n'arrive pas dans ces conditions à des réactions complètes et les résultats sont variables d'une expérience à l'autre.

Mais les essais que nous avons poursuivis avec cet appareil n'ont pas été complètement inutiles. Comme il arrive souvent lorsque l'on suit un sujet d'études avec méthode, ces essais nous ont appris à manier des températures déjà élevées, à voir comment se comportait le carbone en présence de certains métaux à 1800° et, lorsque nous avons eu en main notre four électrique, ces premières tentatives avaient préparé la question ; elles nous ont permis d'avancer ensuite beaucoup plus rapidement.

Quoi qu'il en soit, nous avons tenu à faire connaître ce modèle très simple de four à chalumeau qui, dans des cas déterminés, peut rendre quelques services aux expérimentateurs.

## RÉPÉTITION DES EXPÉRIENCES DE M. ROWLAND, RELATIVES A LA « CONVECTION ÉLECTRIQUE » ;

PAR M. CRÉMIEU.

Les résultats nettement négatifs des expériences précédentes [1], rapprochés de ceux obtenus au sujet de l'existence de l'effet inverse, sont de nature à faire douter à la fois de l'existence du champ électrique dû à des variations magnétiques et de l'effet magnétique de la convection électrique.

Mais il est dangereux de conclure à la légère, surtout lorsque les expériences sont très délicates et qu'il est à peu près impossible d'en éliminer toutes les causes d'erreur.

D'ailleurs il restait toujours les résultats de M. Rowland, confirmés par deux séries d'expériences faites à treize ans d'intervalle avec des appareils différents, et aussi ceux de M. Himstedt.

Ces savants ont certainement vu un effet ressemblant assez à celui attendu de la convection électrique, pour qu'ils aient pu confondre; ou bien on pouvait admettre que, dans leurs expériences, plus simples que les miennes, certains facteurs, qui pouvaient m'avoir échappé, se trouvaient éliminés d'eux-mêmes.

J'ai alors entrepris de répéter leurs expériences.

J'ai utilisé, pour cela, la plus grande partie de l'appareil qui avait servi pour les essais précédents; je pourrai donc me borner, dans ce qui va suivre, à des descriptions assez succinctes.

*Disque tournant, armature et dynamo motrice.* — L'expérience consiste à faire tourner un disque chargé et à observer les mouvements d'une aiguille aimantée placée parallèlement au plan du disque.

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXIV, p. 85 et 145; septembre et octobre 1901.

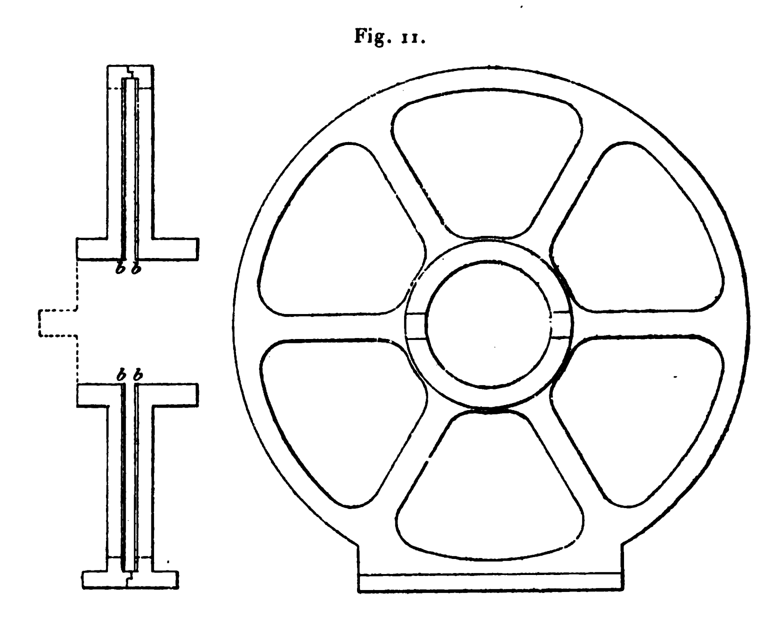
J'ai utilisé le disque en ébonite de l'expérience précédente.

Mais son armature de fonte était tout à fait impropre à la nouvelle expérience.

Je l'ai remplacée par un bâti de bronze dont la *fig.* 11 montre le plan et la coupe.

Ce bâti est en deux parties s'emboîtant l'une dans l'autre et réunies par six écrous de bronze. L'épaisseur du bronze

Fig. 11.




est de $10^{mm}$. Les rayons ont $20^{mm}$ de largeur. La partie centrale a été faite de façon que les lames d'acier qui soutenaient l'axe du disque dans l'appareil précédent s'adaptassent exactement sur elle.

Le diamètre de la cavité intérieure est de $39^{cm}$, sa largeur de $14^{mm}$.

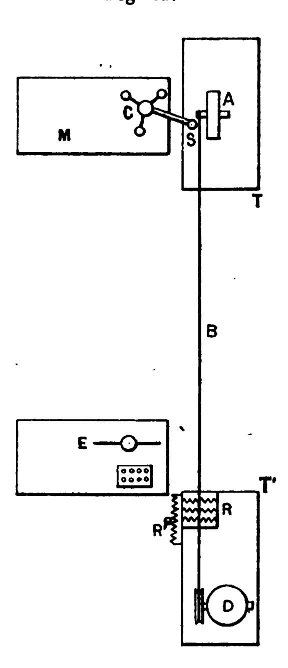
Pour fermer cette cavité, et former en même temps des armatures externes, j'ai vissé sur les rayons du bâti deux plateaux de laiton *b b*, de $\frac{15}{10}$ de millimètre d'épaisseur.

Les seules raisons qui m'avaient guidé dans ce choix étaient la solidité et le montage facile.

D'ailleurs, la face interne de ce plateau a été recouverte de mica, sur lequel on a collé ensuite des secteurs d'étain de 60°, séparés entre eux par des raies de $10^{mm}$, pour éviter l'entraînement par le disque tournant de la couche électrique induite sur ces armatures.

Tout le bâti était constamment relié au sol. Il était d'ail-


Fig. 12.




leurs fixé solidement sur un socle de bois épais reposant, par l'intermédiaire de plaques de caoutchouc, sur une forte table T fixée sur le plancher du laboratoire (*fig.* 12).

La dynamo D était fixée sur une table T' identique à la précédente, mais éloignée de celle-ci de $6^{m},50$, de façon à soustraire le système magnétique à l'influence du champ de cette dynamo.

Celle-ci était la même que dans les précédents essais.

La table portant la dynamo reposait aussi sur le plancher du laboratoire.

Le mouvement est transmis par une corde à boyau B de $13^m,60$ de longueur, en un seul morceau. Cette corde est toujours soigneusement résinée.

*Système astatique.* — Le système astatique est formé de quatre aiguilles d'acier de $10^{mm}$ de longueur, $2^{mm}$ de largeur. Ces aiguilles son collées deux à deux aux extrémités d'une lame de mica de $11^{cm}$ de long, $10^{mm}$ de large, de façon à former un système astatique.

La lame porte, de plus, un miroir concave de $4^m$ de rayon.

Ce système est suspendu par un fil de cocon de $10^{cm}$ de long au centre d'un tube de cuivre rouge de $16^{mm}$ de diamètre intérieur, portant une ouverture munie d'un tube et destinée à observer le miroir.

Pour supporter ce tube, j'ai pris un cathétomètre. La lunette de celui-ci a été enlevée et remplacée par un tube de laiton épais, de même diamètre extérieur et de $70^{cm}$ de longueur.

A l'une des extrémités de ce tube on a fixé verticalement le système astatique et son enveloppe, et, au-dessus, une tige de laiton destinée à supporter les aimants directeurs du système.

A l'autre extrémité se trouve un contrepoids calculé de façon que presque toute la longueur du tube puisse déborder le support du cathétomètre.

D'ailleurs, deux pièces accessoires permettent de donner à la position du système astatique ainsi supporté tous les réglages que comporte un cathétomètre.

Ce cathétomètre C (*fig.* 12) repose sur un monolithe M, fondé dans les caves de la Sorbonne.

Le système astatique se trouvait ainsi soustrait aux trépidations dues à la rotation du disque.

Mais il était malheureusement soumis à celles prove-

nant de la circulation dans les rues voisines. Leur effet se trouve même augmenté par la forme de l'appareil de support. J'ai pu les atténuer en faisant reposer le cathétomètre sur des rondelles de caoutchouc et en chargeant son pied de lourdes masses de plomb.

*Spire témoin.* — J'ai fixé dans l'appareil une spire témoin. J'ai calculé son diamètre, comme si l'aiguille inférieure du système astatique était à environ $10^{mm}$ au-dessus du bord supérieur du disque tournant, et placée dans le plan de ce disque. J'ai, de plus, assimilé le disque à un courant rectiligne indéfini.

Ces conditions sont assez voisines de celles réalisées expérimentalement pour que l'approximation qui en résulte soit légitime. D'ailleurs, le calcul exact est inabordable.

Soit alors $r$ le rayon en un point du disque doré sur une couronne de rayons $r_1$ et $r_2$. On a vu que l'intensité du courant de convection était

$$di = kr\,dr, \tag{1}$$

$k$ étant connu par les données de chaque expérience.

Soit $b$ la distance du centre du disque à un pôle magnétique unité, placé comme il a été dit.

L'action du courant (1) sur ce pôle sera

$$df = \frac{2\,di}{b-r} = \frac{2kr\,dr}{b-r}.$$

L'action totale sera

$$f = 2k\int_{r_1}^{r_2}\frac{r\,dr}{b-r}. \tag{2}$$

D'ailleurs, l'action sur le même pôle du courant de conduction d'intensité égale à celle de la convection et circulant dans une spire de rayon $x$ serait

$$f = \frac{2k\displaystyle\int_{r_1}^{r_2} r\,dr}{b-x}. \tag{3}$$

Égalant (2) et (3), on a

$$(4) \qquad \int_{r_1}^{r_2} \frac{r\,dr}{b-r} = \frac{1}{b-x} \int_{r_1}^{r_2} r\,dr.$$

Pour $r_1 = 8,5$ ; $r_2 = 18,5$ ; $b = 19,5$ on tire de (54)

$$x = 15,8.$$

Une spire de diamètre égal à $31^{cm},6$ a été fixée dans un des plateaux de laiton *bb*, dans lequel on avait pratiqué un sillon circulaire convenable.

Les deux extrémités de cette spire sont reliées à un fil double dont les extrémités aboutissent à une table O (*fig.* 12), sur laquelle se trouvent un accumulateur et une boîte de résistance. Avec une double clef de Sabine on peut envoyer, dans cette spire et dans un sens quelconque, un courant d'intensité réglable.

D'ailleurs, sur la même table O se trouvent disposés l'échelle servant à l'observation du système astatique et les pôles de la pile de charge. Les résistances R et R′, qui commandent la dynamo T′, sont à côté, en sorte qu'un seul observateur suffit à l'expérience.

*Réglage et sensibilité du système astatique.* — Le système astatique est commandé par un double aimant directeur. Ce sont des aimants en arc de cercle de $20^{cm}$ de long environ. En les plaçant l'un au-dessus de l'autre, les pôles de noms contraires respectivement opposés, on obtient la sensibilité qu'on désire en donnant aux axes des aimants un angle très faible.

Un des aimants porte une vis sans fin qui commande une roue dentée solidaire de l'autre aimant, ce qui rend le réglage très facile.

Le système est placé soit dans le plan du disque, à $10^{mm}$ au-dessus de son bord supérieur, soit parallèlement à ce plan, à $10^{mm}$ ou $15^{mm}$ en avant et au niveau du bord supérieur.

La mesure de la sensibilité se fait en envoyant dans la

spire témoin des courants d'intensité connue et notant les déviations observées à l'échelle placée à $4^m$ de distance.

En assimilant à un galvanomètre l'ensemble du système astatique et de la spire témoin, j'ai trouvé, comme sensibilité de ce système (formule de Kohlrauch), des nombres variant, suivant la position des aimants directeurs, de

$$2 \times 10^5 \text{ à } 3,7 \times 10^5.$$

Mais pour les sensibilités dépassant $3 \times 10^5$, les observations deviennent très difficiles à cause de la grande instabilité de l'aiguille. Aussi je me suis tenu le plus souvent à une sensibilité voisine de $3 \times 10^5$.

*Marche d'une expérience.* — Chaque expérience se faisait dans l'ordre suivant :

1° Vérification de la sensibilité du système astatique avec la spire témoin;

2° Vérification de la non-action sur le système de la charge du disque immobile ;

3° Mise en marche du disque non chargé pour vérifier qu'il n'agit pas sur l'aiguille aimantée;

4° Charge du disque suivie de plusieurs inversions du signe de la charge, entremêlées de mises au sol fréquentes ;

5° Vérification, le disque chargé toujours en marche, de la sensibilité du système astatique;

6° Vérification, à l'aide d'un électroscope sensible, de l'isolement du disque.

Les disques dorés employés étaient du reste isolés avec le plus grand soin et pouvaient garder une charge pendant *plus d'une semaine*.

D'ailleurs, pour être sûr que la charge prise par chaque secteur du disque tournant était bien celle calculée, un balai de fil de platine, glissant dans un tube d'ébonite épais, traversait la joue de l'une des moitiés du bâti de bronze et pouvait être mis à chaque instant en contact avec le disque.

En reliant le balai à l'une des bornes d'un galvanomètre balistique, dont l'autre borne était au sol, il était facile de vérifier quelle était la charge de chaque secteur. Cette vérification se faisait à la fin de toutes les expériences, après que le pôle de charge du disque avait été isolé et le disque arrêté.

*Intensité calculée et déviations attendues.* — Le potentiel de charge était de 4000 à 6000 volts. La vitesse de rotation de 80 à 120 tours par seconde. L'épaisseur de la couche d'air comprise entre les faces du disque et les plateaux fixes de $4^{mm}$.

L'intensité du courant de convection serait, d'après ces données, de

$$7 \times 10^{-5} \text{ à } 5 \times 10^{-4} \text{ ampères.}$$

Les déviations correspondantes étaient, suivant la sensibilité, de $12^{mm}$ à $175^{mm}$. Mais, en général, je réglais cette sensibilité de façon à avoir, avec la spire témoin parcourue par un courant égal à celui calculé pour la convection, des déviations de $50^{mm}$ à $70^{mm}$.

*Résultats observés.* — Les déviations observées en inversant le signe de la charge ont été constamment nulles, quel que soit d'ailleurs le sens de la rotation.

Le principe de l'expérience étant le même que celui de M. Rowland, j'ai recherché dans les différences de détail la cause de la différence de résultats observés.

*Procédé de charge du disque.* — M. Rowland et M. Himstedt chargeaient leurs disques avec des balais ou des pointes placés près de la périphérie.

Dans mes expériences, au contraire, la charge se fait par un balai axial.

L'emploi de balais ou de pointes périphériques a pour conséquences des étincelles dont la direction est changée par le sens de la rotation du disque. Ces étincelles se comportant comme de petits éléments de courant, de direction variable, pouvaient avoir causé les déviations observées par M. Rowland.

J'ai essayé, à l'aide du balai de platine servant à la vérification de la charge, l'effet de ce mode de charge. J'ai aussi remplacé ce balai par une pointe placée à $1^{mm}$ du disque. Le résultat est resté le même, je n'ai obtenu aucune déviation.

*Rôle des armatures fixes.* — Il y avait une autre différence entre les dispositifs de M. Rowland et de M. Himstedt et le mien. Dans leurs expériences, le système astatique *aa* (*fig.* 13) se trouve séparé du disque tournant D par des plateaux fixes formés de secteurs d'étain 1 collés sur de l'ébonite ou du verre 2.

Fig. 13.

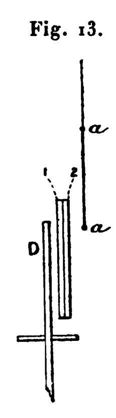
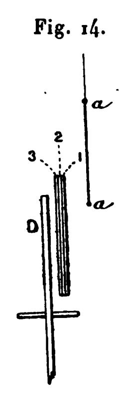



Fig. 14.




Dans mes expériences, le système *aa* (*fig.* 14) est

séparé du disque par deux couches métalliques : laiton 1, étain 3, entre lesquelles se trouve la feuille de mica 2.

J'ai alors remplacé ces plateaux laiton, mica, étain, par des plateaux ébonite-étain. Dans ces conditions, j'ai obtenu des déviations réversibles à la fois avec le signe de la charge et le sens de la rotation du disque ; leur sens coïncide avec celui que donnerait l'effet magnétique de la convection électrique.

C'est là le résultat de M. Rowland et de M. Himstedt. Mais le hasard de l'expérimentation m'a permis de constater que ces déviations disparaissent dès qu'on interpose une seconde couche métallique, parallèle et voisine de la couche d'étain, entre le disque et le système astatique.

*Ces déviations ne sont donc pas dues au champ magnétique du courant continu auquel équivaudrait la convection électrique.* Une plaque métallique ne peut, en effet, ni diminuer ni supprimer l'action magnétique d'un courant continu, comme il est du reste facile de le vérifier dans mes expériences, à l'aide de la spire témoin.

D'autre part, l'ordre de grandeur de ces déviations s'accorde bien avec celui calculé pour la convection électrique lorsque celles-ci seraient faibles, mais elle n'augmente pas avec les conditions qui feraient croître cette convection.

Je n'ai pu, en effet, obtenir plus de $12^{mm}$ à $14^{mm}$, alors même que la convection aurait dû donner $175^{mm}$.

*Étude de ces déviations.* — En procédant par tâtonnement j'ai constaté les faits suivants au sujet de ces déviations :

1° Elles disparaissent dès qu'on met une seconde couche métallique contre le secteur d'étain fixe, en l'interposant entre ce secteur et l'aiguille aimantée ;

2° Elles diminuent si l'aiguille aimantée se trouve en face d'une coupure pratiquée entre deux secteurs fixes reliés au sol symétriquement ;

3° Elles disparaissent si l'on remplace le secteur d'étain par une couche de graphite. On avait d'ailleurs vérifié que la capacité restait la même, ce qui prouvait bien que le secteur de graphite se chargeait ;

4° Elles augmentent dans une certaine mesure avec le nombre des coupures faites dans la couche dorée du disque tournant ;

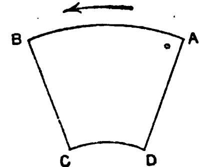
En doublant le nombre de ces coupures, les déviations passèrent de $6^{mm}$ à $12^{mm}$. Mais en triplant ensuite le nombre des coupures, les déviations ne changèrent pas sensiblement ;

5° Enfin toute déviation disparaît si les secteurs fixes sont reliés au sol par plusieurs points de leur périphérie.

On peut déduire de ces faits l'explication suivante :

Considérons un des secteurs fixes ABCD (*fig.* 15) relié

Fig. 15.




au sol par le point A, et supposons que le disque tourne devant ce secteur dans le sens de la flèche. Au moment où le bord antérieur d'un secteur chargé arrive en AD, il y a, par influence, appel d'électricité du sol ; l'électrisation va se propager dans le secteur fixe avec la vitesse du disque, ce qui correspond à un courant de convection sans effet magnétique.

Quand le bord antérieur du secteur mobile arrive en BC, l'électricité induite sur le secteur fixe ne peut suivre le mouvement ; elle s'accumule donc en BC et il se crée, entre BC et AD, une différence de potentiel sous l'influence de laquelle l'électricité retournera par conduction vers A. On aurait ainsi un courant de conduction ouvert.

Il y aurait $n$ de ces courants par seconde s'il passe $n$ secteurs pendant cette période devant le secteur fixe.

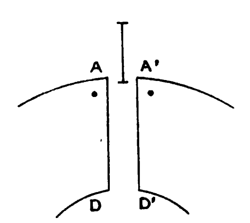
L'aiguille aimantée placée en face du milieu du secteur fixe déviera sous l'action de ces petits courants instantanés, tous de même sens.

L'électricité induite sur le secteur fixe est de signe contraire de celle du disque ; mais le courant auquel elle donne lieu circule en sens inverse de la rotation du disque. L'effet sur l'aiguille sera donc de même sens que celui attendu de la convection ; d'ailleurs cet effet changera de sens avec le signe de l'électrisation et le sens de la rotation du disque.

Si le secteur est relié au sol par plusieurs points ou par toute sa périphérie, il y aura des courants instantanés en tous sens, leur effet moyen sera nul.

Si l'aiguille aimantée se trouve entre deux secteurs reliés au sol par deux points tels que A et A′ (*fig.* 16), les

Fig. 16.




courants instantanés circulant en sens inverse annuleront leurs effets.

Si le secteur fixe est une couche de graphite, la conductibilité extrêmement faible de cette couche diminuera considérablement les courants de conduction, l'effet disparaîtra.

Enfin, si derrière un secteur fixe d'étain on place une lame conductrice isolée, mais très rapprochée de la première, les courants instantanés de celle-ci développeront

par induction des courants de sens inverses dans la seconde lame, et l'effet sur l'aiguille aimantée sera nul.

Les faits semblent donc d'accord avec cette explication. Toutefois, elle implique l'existence de courants ouverts. La petitesse des déviations observées et l'incertitude qui en résulte font que je la donne sous toutes réserves ([1]).

*Résultat.* — L'essentiel est que les déviations ne soient pas dues à la convection; et le résultat de cette nouvelle série paraît confirmer sur ce point les conclusions tirées des deux séries précédentes.

*Objection de M. Potier.* — M. Potier ([2]) a fait alors l'objection suivante :

Si on laisse de côté le résultat de la première expérience, ceux des deux autres laissent entière la question de l'effet magnétique de la convection électrique. Elles prouvent seulement qu'une erreur s'était glissée dans les expériences contradictoires.

« Suivant les idées de Maxwell et de Faraday, dit M. Potier, la force magnétique due à la convection électrique résulte de la propagation dans l'espace du trouble apporté dans la distribution de la force électrique par le mouvement d'un corps chargé; si donc on localise (par exemple en enfermant ce corps dans un conducteur creux, ou entre les armatures d'un condensateur) la région dans laquelle cette perturbation électrique peut se propager, on limitera en même temps la région où peut naître le champ magnétique. Si l'on veut s'en référer aux équations de Maxwell, on dira que la force électrique en dehors du conducteur est invariable et admet un potentiel quel que soit l'état de mouvement du corps électrisé ; donc, la force

([1]) Voir *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1108, 1901, une expérience qui confirme cette explication ainsi que tous les autres résultats exposés dans ce Travail.

([2]) *Éclairage électrique*, t. XXV, p. 352 ; 1900.

magnétique est invariable ; ou bien l'on dira que le déplacement des charges à la surface interne du conducteur compense, au point de vue magnétique comme au point de vue électrostatique, l'effet du déplacement du corps électrisé. »

Tout en faisant des réserves sur cette interprétation, il n'est pas douteux que le rôle des armatures fixes, divisées ou non en secteurs, n'est pas facile à déterminer.

J'ai alors essayé de supprimer les plateaux fixes conducteurs de l'expérience précédente.

*Expérience de vérification.* — Pour que la convection électrique ait une valeur appréciable, il est nécessaire que les secteurs du disque tournant se chargent dans une capacité assez grande. J'ai donc entrepris de charger chaque secteur mobile entre deux secteurs fixes reliés au sol, puis de l'isoler et de le faire passer près du système astatique, sans qu'aucun écran métallique soit interposé entre le disque et ce système.

Le secteur se chargeait donc à 6000 volts dans une capacité assez grande, 140 C. G. S. Sa capacité à l'air libre, à grande distance de tout conducteur, se trouvait réduite à 7 C. G. S.; le potentiel passait, par suite, de 6000 à 120000.

Comme, d'ailleurs, le passage de la grande à la petite capacité présentait une période intermédiaire pendant laquelle la distribution variait très rapidement sur le secteur mobile, il en résultait des étincelles et des aigrettes qui le déchargeaient presque complètement.

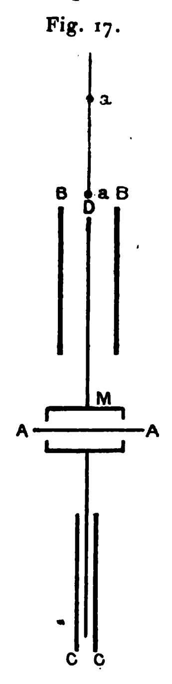
Après d'assez longs tâtonnements, j'ai introduit une sorte de capacité intermédiaire.

Voici une description sommaire de l'appareil :

Le disque d'ébonite D de l'expérience précédente (*fig.* 17) est doré suivant trois secteurs SS (*fig.* 18); chaque secteur communique par une bande dorée avec un plot $p$ placé

sur le moyeu M dans un noyau d'ébonite. Les secteurs sont très soigneusement isolés les uns des autres. Chacun d'eux est, en outre, divisé par de petits traits radiaux de $2^{mm}$ de

Fig. 17.




large en une série de petits secteurs, communiquant seulement par leur partie interne, ainsi que le montre une partie du secteur $S_1 S_1$ (*fig.* 18).

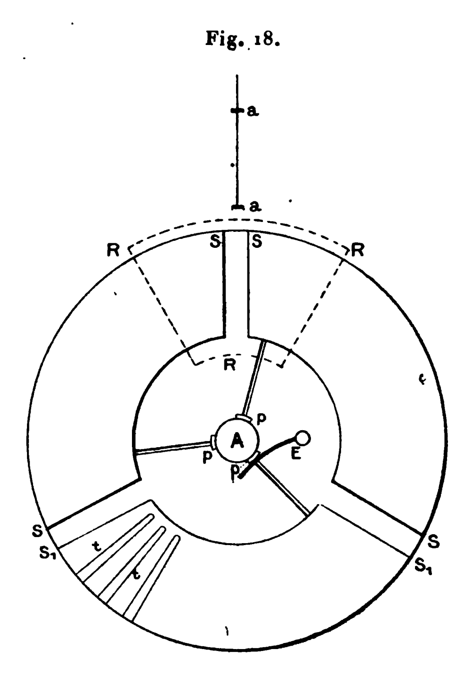
Le bâti de bronze de l'expérience précédente a été scié en deux et sa partie supérieure supprimée.

La moitié inférieure du disque est comprise entre deux plateaux de verre CC fixés au bâti de bronze et recouverts, sur leurs faces externes, de papier d'étain relié au sol. Les dimensions sont telles que la capacité électrostatique C. G. S. d'un secteur SS compris entre ces deux plateaux est sensiblement égale à 140.

La moitié supérieure du disque est comprise entre deux

plateaux d'ébonite BB, recouverts d'étain sur leurs faces

Fig. 18.




extérieures et distants du disque de $10^{mm}$, de façon à pouvoir placer un système astatique au voisinage immédiat du disque et plus près de celui-ci que des plateaux fixes.

De plus, le papier d'étain qui recouvre ces plateaux a été enlevé suivant un secteur de 60° RRR, dont la bissectrice correspond à la région qu'on veut étudier avec le système astatique.

Un balai E permet de charger les secteurs; il est disposé de telle façon que chaque secteur se charge au moment où il est compris entre les plateaux inférieurs CC. Il s'isole ensuite et vient agir sur le système astatique. Les sillons *tt* sont destinés à limiter les courants de conduction qui se produisent dans chaque secteur par suite du passage de la grande capacité CC à la faible capacité BB.

Grâce à cette disposition, le secteur conservait toute sa charge et venait agir sur le système astatique placé dans la région RR, où les secteurs métalliques fixes sont supprimés.

J'ai essayé de placer sur le noyau un second balai, relié au sol et destiné à décharger les secteurs après qu'ils avaient quitté la région RR. En envoyant le courant ainsi collecté dans un galvanomètre, on aurait pu mesurer exactement l'intensité de la convection.

De plus, on aurait pu envoyer le même courant dans la spire témoin, ce qui aurait été une excellente vérification.

Le collecteur fonctionnait bien pour de petites vitesses (8 à 10 tours par seconde). Pour de plus grandes, il n'en était plus de même. La charge et la décharge étant oscillantes n'avaient plus le temps de se produire. Le courant collecté était égal au vingtième de ce que le calcul indiquait.

Ce balai collecteur n'avait plus d'autre effet que de diminuer la charge moyenne de chaque secteur.

J'ai donc renoncé à cette disposition.

*Spire témoin.* — La spire témoin ne pouvait plus être placée comme précédemment. J'ai fait faire une spire de tube de verre de $31^{cm}$ de diamètre dans laquelle la spire conductrice a été fixée. Le cercle ainsi formé a été placé au-dessus du système astatique, à une distance de l'aiguille supérieure de celui-ci égale à la distance de la région moyenne du disque à l'aiguille inférieure.

*Système astatique.* — Pour que l'expérience fût absolument à l'abri de l'objection qui l'a déterminée, il aurait fallu que le système astatique ne fût séparé par aucune couche métallique du disque tournant. Il fallait donc supprimer l'écran électrique relié au sol, qui le protégeait dans les expériences précédentes. Mais il était alors soumis à des actions électrostatiques assez intenses.

Pour y remédier, j'ai essayé de placer le système dans le plan du disque tournant et de lui donner une forme telle que les actions électrostatiques restent les mêmes quelle que soit la rotation effectuée par le système autour de son axe. J'ai essayé les dispositions suivantes :

Fixer à la base de la lame de mica une demi-sphère d'aluminium dont un plan diamétral coïncide avec le plan de la lame.

Constituer le système par un cylindre d'aluminium creux, extrêmement léger, les aimants étant fixés suivant un diamètre de chacune des bases.

Constituer le système par une tige métallique cylindrique, terminée par deux petites sphères creuses dans l'intérieur desquelles se trouvaient les aiguilles aimantées. Toutes ces dispositions ont été insuffisantes. Elles diminuaient les déviations d'origine électrostatique, mais ne les supprimaient pas.

J'ai alors placé le système, constitué par une lame de mica et quatre aimants, dans un tube de papier graphité. L'ensemble était placé de façon que le plan de la lame coïncidât avec le plan du disque.

*Premiers résultats.* — Les données expérimentales étaient les mêmes que dans la série précédente, et les déviations attendues identiques.

La première fois que j'ai fait l'expérience, j'attendais des déviations de $30^{mm}$ en inversant le signe de la charge.

Or, après avoir vérifié que la charge du disque au repos n'influait pas sur le système astatique, j'ai obtenu, en chargeant le disque tournant, des déviations de $35^{mm}$ environ, se produisant dans le sens attendu et réversibles avec le signe de la charge et le sens de la rotation.

D'ailleurs, ces déviations semblaient suivre assez bien la proportionnalité avec le nombre de tours du disque et le potentiel de sa charge.

*Vérification.* — Pour établir nettement la cause de ces déviations, j'ai d'abord placé l'aiguille inférieure du système astatique au niveau de la région moyenne de la partie dorée du disque tournant, à $15^{mm}$ en avant du disque. Dans cette position, l'action électromagnétique de cette partie dorée devrait être minimum. En tenant compte de l'action produite sur l'aiguille supérieure du système, la déviation aurait dû être le quart de l'action observée dans la première position.

L'action observée fut sensiblement le double de celle obtenue dans cette première position.

Ceci constaté, je vérifiais que les déviations ne s'accordaient avec celles de la convection dans aucune autre position que la première.

Je pensai alors qu'elles pouvaient être d'origine purement électrostatique, l'écran de papier graphité ne suffisant pas pour des charges animées de mouvements rapides.

Je vérifiais en effet les points suivants :

Les déviations diminuent beaucoup si l'on a soin de désélectriser la lame de mica du système astatique.

On peut les augmenter graduellement en donnant à cette lame des charges croissantes.

D'ailleurs, pour un même sens de la rotation du disque et un même signe de sa charge, le sens de la déviation se renverse si l'on inverse le signe de la charge de la lame de mica.

*Les déviations restent identiques si l'on supprime sur la lame de mica les aiguilles aimantées.* Toutefois, on fait disparaître ainsi certaines impulsions, de caractère accidentel, réversibles avec le signe de la charge et le sens de la rotation du disque, et dont j'indiquerai plus loin la cause.

Enfin, les déviations disparaissent si l'on substitue à

l'écran de papier graphité un écran de cuivre mince ou même de papier recouvert d'une feuille d'étain.

Il n'est donc pas douteux que ces déviations sont d'origine électrostatique.

Toutefois, si la réversibilité avec le signe de la charge s'explique bien ainsi, il n'en est pas de même de la réversibilité avec le sens de la rotation.

Pour comprendre ce dernier fait, il faut admettre que la lame de mica se polarise et se comporte comme une tige isolante suspendue par son milieu et portant à ses extrémités des charges de signes contraires fixées à leurs positions respectives.

Cette interprétation a été vérifiée par le fait suivant :

En remplaçant la lame de mica par une lame d'aluminium de dimensions identiques, placée dans l'écran de papier graphité, et préalablement chargée, on obtenait des déviations réversibles avec le signe de la charge du disque, mais non réversibles avec le sens de la rotation.

Restaient enfin les impulsions accidentelles observées quand la lame de mica ou d'aluminium portait les aiguilles aimantées.

Ces impulsions, de grandeur variable, se produisaient au moment précis où l'on changeait le signe de la charge du disque, mais il arrivait souvent aussi que cette inversion de charge n'était pas accompagnée de ces impulsions.

Leur sens était en outre *à peu près* exactement réversible avec le signe de la charge et le sens de la rotation.

Enfin il arrivait quelquefois que le spot ne revenait pas à son zéro primitif et restait toujours un peu du côté où avait eu lieu l'impulsion.

Du reste il n'y avait aucune relation entre la grandeur des impulsions et les conditions de chaque expérience.

Tous ces caractères portaient à penser que ces dévia-

tions étaient dues à des étincelles éclatant entre le disque et ses armatures au moment de l'inversion de charge.

Cependant ces armatures sont en ébonite, et dépourvues de papier d'étain dans toute la partie avoisinant l'aiguille aimantée.

D'ailleurs on ne voyait et n'entendait aucune étincelle même en se plaçant au voisinage immédiat du disque.

Mais en se mettant dans l'obscurité à peu près complète, on put voir, au moment de l'inversion de charge, des sortes d'aigrettes à peine lumineuses, marquées seulement à la surface du disque par un point plus brillant, continué par une traînée diffuse. Ces aigrettes éclataient dans la région des plateaux fixes dépourvues de papier d'étain. Il fut d'ailleurs possible de constater que les impulsions coïncidaient toujours avec la production de ces aigrettes.

Ceci permet donc d'expliquer toutes les particularités observées.

Quant aux faibles déviations permanentes constatées parfois après ces impulsions, elles sont dues à la faible valeur du couple directeur du système magnétique, dont le fil de suspension n'a d'ailleurs aucune torsion appréciable.

## CONCLUSIONS RELATIVES AUX DEUX DERNIÈRES EXPÉRIENCES.

Je résumerai ainsi l'ensemble des deux dernières séries d'expériences que je viens de décrire :

1° Un disque tournant chargé ne dévie pas l'aiguille aimantée comme le ferait prévoir l'hypothèse de l'effet magnétique de la convection électrique.

2° Dans cette forme d'expérience il existe de très nombreuses causes d'erreur, de nature telle que leurs effets se confondent le plus souvent avec ceux attendus du phénomène expérimenté, comme sens et comme ordre de grandeur.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

J'ai établi expérimentalement les faits suivants :

1° Un corps électrisé, placé dans une région qui est le siège de variations magnétiques, n'est soumis à aucune force pondéromotrice;

2° Un disque tournant dans des conditions telles qu'on est sûr qu'il entraîne avec lui toute charge électrique qu'on lui communique, ne donne pas, quand on fait varier cette charge, les effets d'induction que donnerait un courant de conduction transportant des quantités d'électricité égales et soumis à des variations du même ordre.

3° Ce même disque tournant, chargé d'une manière constante, ne produit pas le champ magnétique d'un courant de conduction transportant la même quantité d'électricité.

Je me bornerai à ces points de fait.

Par leur délicatesse et leurs difficultés les expériences qui ont servi à les établir sont de celles dont il est imprudent de généraliser trop vite les résultats.

# SUR UNE MODIFICATION DES SURFACES MÉTALLIQUES SOUS L'INFLUENCE DE LA LUMIÈRE;

PAR M. H. BUISSON.

## INTRODUCTION.

1. L'action de la lumière ultra-violette sur l'étincelle électrique, découverte par Hertz en 1887, est un phénomène extrêmement complexe.

La perte continue de charge qu'éprouve un corps électrisé négativement, quand il est éclairé par des radiations de très courte longueur d'onde, est un phénomène plus simple, mais qui dépend encore de causes bien diverses.

Le rôle du diélectrique gazeux qui entoure le corps est

purement passif, au moins tant que les radiations utiles ne sont pas sensiblement absorbées par quelques centimètres d'air. Le gaz ne prend pas une part active au mécanisme de la décharge, comme c'est le cas pour les rayons analogues aux rayons de Röntgen.

Il est facile de s'en assurer en faisant passer entre les lames d'un condensateur plan un faisceau plat de lumière efficace. Tant que ce faisceau ne touche pas les lames, l'électromètre lié à l'une d'elles n'accuse aucune déviation. Mais, dès que l'armature négative est effleurée, l'aiguille est brusquement déviée de sa position d'équilibre. Si c'est l'armature positive, on observe une faible déviation, due à la lumière diffusée qui agit sur l'armature négative.

D'ailleurs, la dissymétrie du phénomène et aussi le fait que pour certaines surfaces, telles que l'eau, la déperdition ne se produit pas, suffiraient, en dehors de l'expérience directe précédente, à montrer que le gaz n'est pas le siège de l'action initiale.

Ainsi, on ne peut pas dire que l'air soit rendu conducteur. C'est uniquement à la cathode que la lumière agit, en libérant les charges négatives. Mais ces charges doivent alors traverser le diélectrique sous l'action du champ, et ce transport dépend du milieu dans lequel il s'accomplit.

2. Un des éléments qui caractérisent le mieux la part du milieu gazeux est la vitesse des charges électriques.

Différentes méthodes ont été employées pour la mesure de cette vitesse ([1]). J'ai donné un procédé qui semble pouvoir être facilement utilisé dans des conditions assez variées, où d'autres seraient inapplicables ([2]).

Je le rappellerai brièvement.

Entre les deux lames parallèles d'un condensateur plan, le potentiel varie linéairement; autrement dit, le gradient

---

([1]) Righi, *Lumière électrique*, t. XXXIII, p. 307; 1889. — Rutherford, *Philosophical Magazine*, 5e série, t. XLIV, p. 422; 1897.

([2]) Buisson, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 224; 1898.

est uniforme. Si, à travers l'armature positive percée de trous, on fait tomber un faisceau de lumière ultra-violette sur l'autre armature, l'électricité négative se répand entre les lames, la densité électrique n'est plus nulle, et la relation de Poisson

$$\Delta V = -4r\rho$$

indique que le gradient n'est plus uniforme.

C'est bien ce que l'on constate en explorant le champ électrique à l'aide d'un jet très fin de mercure qui se met au potentiel du point où il se résout en gouttes. On obtient ainsi la distribution du potentiel entre les lames; on en déduit $\Delta V$ et, par suite, la densité électrique.

D'autre part, en se servant d'un électromètre et d'un condensateur, on évalue le débit D, qui est lié à la densité $\rho$ et à la vitesse $v$, par la relation

$$D = Sv\rho$$

dans laquelle S est la section du flux. On a donc tous les éléments nécessaires au calcul de $v$.

J'ai fait ainsi quelques mesures dans l'air et à la pression atmosphérique seulement, pour m'assurer que cette méthode était facile à employer. J'ai trouvé une valeur moyenne de $0^m,02$ par seconde, dans un champ de 1 volt par centimètre.

La distribution du potentiel entre les armatures du condensateur n'étant plus linéaire, il en résulte que la densité superficielle à l'électrode négative se trouve diminuée. Il y aura lieu de tenir compte de cette variation en cherchant comment le débit dépend de la densité, alors que jusqu'ici c'était à la densité primitive non modifiée qu'on avait essayé de relier le débit.

3. Le milieu n'agissant que sur le transport, c'est à la surface négative qu'il faudra étudier la mise en liberté de l'électricité. Mais ce départ dépend de causes encore plus complexes que le transport.

En particulier (et c'est là un fait connu depuis long-

temps), toutes les conditions restant les mêmes, on constate qu'à mesure qu'on expérimente sur une lame métallique la vitesse de décharge diminue peu à peu. Il y a donc une altération de la surface métallique, sous l'action de la lumière.

C'est cette modification et la variation qui en résulte pour les propriétés superficielles du métal, que j'ai étudiées dans le présent travail.

Il se partage en plusieurs parties.

Dans la première, c'est la déperdition de l'électricité négative qui a servi de réactif pour la mise en évidence de l'altération, mais ce procédé d'investigation est assez limité, car la lumière produit l'altération et sert en même temps à la manifester.

Dans la seconde partie, qui est la plus étendue et où j'ai le mieux étudié les facteurs qui interviennent, j'ai utilisé comme réactif la différence de potentiel apparente entre le métal qui subit l'action de la lumière et un autre qui reste dans des conditions fixes. Cette fois, la lumière n'intervient en rien dans la manifestation du changement qu'elle a produit.

Enfin, j'ai donné un exemple d'un cas où une propriété chimique de la surface est modifiée par la lumière.

Ces recherches ont été faites au Laboratoire de Physique de l'École Normale supérieure. Je suis heureux d'adresser ici mes remercîments à mes excellents maîtres, MM. Violle et Brillouin, pour leurs bienveillants conseils, et de les assurer de ma respectueuse affection.

## PREMIÈRE PARTIE.

### VITESSE DE DÉPERDITION DE L'ÉLECTRICITÉ NÉGATIVE. ÉTUDE DE SA VARIATION.

4. Dans la perte de l'électricité négative, le rôle de la lumière est double. Certaines radiations libèrent les

charges à la cathode; ce sont celles dont les longueurs d'onde sont les plus petites. Mais en même temps ces rayons et aussi les autres modifient la surface métallique et font que la déperdition subit des variations.

La lumière sert donc à la fois d'agent cause d'un changement et de réactif pour reconnaître ce changement qu'elle a produit. Malgré cette complexité apparente, on peut obtenir plusieurs résultats nets.

On sait que certains métaux tels que le zinc, l'aluminium, le zinc amalgamé, fraîchement décapés et électrisés négativement, perdent leurs charges sous l'influence des rayons solaires, même de ceux qui ont traversé les vitres d'une salle, mais que cette propriété disparaît assez vite (¹). C'est cette variation de sensibilité que j'ai d'abord étudiée.

5. *Méthode employée.* — Le dispositif expérimental est des plus simples. Le métal est sous la forme d'un disque pouvant se visser sur un support articulé qui permet de l'orienter en tous sens. Ce support repose sur un bloc isolant, paraffine ou mieux soufre, qui résiste à la fusion sous l'action calorifique des rayons solaires. Il est lié par un fil métallique à un électroscope à feuilles d'or. Une division est collée sur une paroi de la cage de l'électroscope, et une lunette assez éloignée vise une des feuilles et la division sur laquelle elle se projette. Les positions relatives de la lunette et de l'électroscope sont maintenues invariables pendant un grand nombre d'expériences successives, afin de rendre celles-ci comparables.

La seule source lumineuse employée est la lumière solaire, soit directe, soit diffusée par le ciel ou les nuages. Cela pour deux raisons. La première, c'est que pour les autres sources riches en rayons ultra-violets, comme l'arc

(¹) J. Elster et H. Geitel, *Wiedemann's Annalen*, t. XXXVIII, p. 497; 1889. — M. Branly, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 741; 1893.

électrique, qu'il contienne ou non un métal, l'intensité de ces rayons est extrêmement variable; les flammes du gaz, de l'acétylène, les corps incandescents, sont trop pauvres en rayons efficaces. La seconde raison, c'est qu'en employant l'arc, surtout s'il contient du zinc ou de l'aluminium, l'effet de décharge est si considérable que des surfaces de nature complètement différente manifestent la déperdition. Dans ces conditions, la variation de sensibilité de la surface étudiée serait moins nette. Au contraire, dans le spectre solaire c'est seulement l'extrême ultra-violet qui agit, son action n'est pas très intense, elle ne se fait sentir que sur quelques métaux, on est en quelque sorte à la limite du phénomène : le réactif est donc plus sensible, et les modifications de l'état de la surface seront plus faciles à mettre en évidence, puisque la déperdition qui sert à les étudier subit de plus grandes variations.

Le disque de métal est placé sur le bord d'une fenêtre ouverte, de façon à être éclairé de toutes parts et dans toutes les directions par la lumière diffuse du ciel, en plus de la lumière directe du soleil, quand j'employais celle-ci.

Comme je ne cherche pas à avoir sur le disque une densité bien uniforme, je ne place rien vis-à-vis de lui ; c'est sur les murs voisins que se trouve l'électricité positive. Les conditions électriques ne sont pas ainsi définies géométriquement, mais elles sont toujours les mêmes, ce qui suffit pour avoir des résultats comparables.

Le mode d'observation est le suivant :

A l'aide d'un corps métallique porté par un manche isolant, je prends une certaine charge à une bouteille de Leyde et la communique au disque. Les feuilles d'or divergent, puis se rapprochent plus ou moins vite. Je mets un chronomètre en marche au moment où l'une des feuilles d'or, vue dans la lunette, passe devant une division, et je l'arrête au moment où elle passe devant une autre. J'ai ainsi la durée $\theta$, pendant laquelle le potentiel passe d'une valeur

$V_1$ à une autre $V_2$. Ces deux valeurs restant les mêmes, l'inverse de $\theta$ mesure à l'instant considéré la vitesse de décharge relative à la chute de potentiel $V_1 - V_2$; je recharge de nouveau le disque et fais la mesure suivante, et ainsi de suite.

On peut, de cette façon, étudier comment varie cette vitesse en fonction du temps écoulé depuis l'époque du décapage ou de l'exposition à la lumière.

6. Supposons d'abord que ces deux époques coïncident, c'est-à-dire que le métal est décapé en pleine lumière. On constate alors que certains métaux seuls sont sensibles aux rayons ultra-violets solaires. Ce sont le zinc, l'aluminium, et surtout le zinc amalgamé. Le cuivre, même amalgamé, le fer, etc., sont totalement insensibles.

D'une façon générale, on constate que l'allure du phénomène est régulière pendant tout le temps où l'observation est possible, c'est-à-dire tant que la déperdition est assez grande pour être mesurée. Sa vitesse décroît d'une façon continue, et, dans la plupart des cas, elle varie en raison inverse du temps écoulé depuis le décapage, fait en pleine lumière; autrement dit, la durée de la décharge est proportionnelle à ce temps.

La grandeur de la déperdition est d'ailleurs extrêmement variable, suivant l'époque de l'année.

Comme types extrêmes, je donne les deux exemples suivants :

Le premier est pris au mois de juin par un beau soleil à $10^h$ du matin. La lame en expérience est d'aluminium. Je la décape en la frottant énergiquement avec du papier émeri et je l'expose immédiatement au soleil. Je fais alors la série d'observations résumée dans le tableau ci-après. Les temps sont comptés en minutes depuis la mise à la lumière. Les durées de décharge sont exprimées en secondes. La troisième colonne donne les durées calculées

en admettant une proportionnalité exacte, le rapport étant défini par la dernière mesure.

| Temps d'exposition en minutes. | Durées de la décharge exprimées en secondes — observées. | calculées. |
|---|---|---|
| 1 | 1 | 0,25 |
| 3 | 2 | 0,75 |
| 7 | 2 | 1,7 |
| 8 | 2,5 | 2,0 |
| 10 | 3 | 2,5 |
| 14 | 4 | 3,5 |
| 19 | 5 | 4,7 |
| 24 | 6 | 5,9 |
| 31,5 | 8 | 7,7 |
| 38 | 9,5 | 9,3 |
| 48 | 11,75 | 11,7 |
| 50 | 12,25 | 12,2 |
| 60 | 15 | 14,5 |
| 71 | 17,5 | 17,3 |
| 82 | 20 | 20 |

On constate que la durée de la décharge s'accroît régulièrement, et cela pendant 82 minutes. La dernière colonne montre que la proportionnalité est assez bien vérifiée. Les écarts les plus importants sont ceux des premières mesures, mais il faut remarquer qu'elles sont alors difficiles à faire, car la décharge est si rapide que les feuilles d'or retombent presque instantanément. La résistance de l'air retarde beaucoup leur chute et la mesure n'a plus grande signification, les durées ainsi observées sont certainement trop longues. Les nombres n'ont de valeur que lorsque les feuilles restent bien rigides et ont un mouvement régulier.

Le second exemple est pris un jour d'hiver, à midi, le ciel étant tout à fait gris. Il s'agit cette fois de zinc amalgamé, dont le nettoyage est très facile. Il suffit de frotter

la surface du métal avec un tampon de papier. Dans ces conditions on revient bien à un état de la surface toujours le même, comme le montrent ces trois séries, faites immédiatement les unes après les autres et après avoir chaque fois nettoyé la lame comme je l'ai dit.

Les temps sont comptés en secondes. Les nombres de la dernière colonne ont été, comme précédemment, calculés en admettant la proportionnalité de la durée de la décharge au temps écoulé depuis le décapage. Elle est la même pour les trois expériences et est définie en supposant exact le chiffre (20 secondes) de la dernière.

| | Temps d'exposition en secondes. | Durées de la décharge en secondes | |
|---|---|---|---|
| | | observées. | calculées. |
| 1re *Expérience*.. | 25........... | 2 | 3 |
| | 55........... | 5,5 | 6,5 |
| | 90........... | 9,5 | 10,5 |
| | 145........... | 17 | 17 |
| 2e *Expérience*... | 17........... | 1 | 2 |
| | 53........... | 6 | 6,25 |
| | 90........... | 10 | 10,5 |
| | 155........... | 20 | 18 |
| 3e *Expérience*... | 25........... | 3 | 3 |
| | 75........... | 9 | 9 |
| | 120........... | 15 | 14 |
| | 170........... | 20 | 20 |

On voit qu'il y a un accord très satisfaisant; les faibles écarts peuvent être attribués aux variations inévitables de l'intensité lumineuse.

Je fais remarquer que, par suite de la grande lenteur de la décharge, ces mesures se rapportent à une chute de potentiel qui est cinq fois plus faible que dans le premier exemple, le potentiel moyen gardant la même valeur. De plus, il s'agit ici du zinc amalgamé, qui est à peu près trois

fois plus sensible que l'aluminium. Or, comme le temps nécessaire pour que la durée de la décharge atteigne la même valeur, 20 secondes, est ici de 3 minutes alors qu'il était de 82 minutes dans le premier cas, il en résulte qu'il y a eu une diminution de l'activité des rayons solaires, au point de vue de la déperdition, dans le rapport de $5 \times 3 \times \frac{82}{3}$ à 1, c'est-à-dire que, toutes conditions égales, la vitesse de décharge est environ 400 fois plus faible au ciel gris d'hiver qu'au soleil de juin.

7. Mais ce qui est remarquable, c'est que, malgré la grande différence d'intensité du phénomène, son allure reste la même. Il y a une vitesse de déperdition extrêmement grande au moment même où la surface du métal est créée à l'état neuf. Mais une altération se produit aussitôt, plus ou moins rapide, qui diminue progressivement cette vitesse. Dans beaucoup de cas, la durée du passage d'un potentiel à un autre croît proportionnellement au temps, aussi longtemps que l'on peut faire des mesures, c'est-à-dire tant que la vitesse est assez grande pour qu'on puisse négliger les fuites impossibles à éviter ([1]) et aussi pour qu'on puisse rapporter à une époque définie la valeur mesurée.

Dans d'autres cas, plus rares, les premières mesures sont régulières, puis la vitesse diminue plus vite ou moins vite qu'au début. Mais il faut remarquer que les rayons solaires peuvent avoir des changements d'intensité brusques et inattendus, que la composition relative de ces

---

([1]) Une part notable des fuites peut être attribuée aux poussières. Avec les mêmes isolants, les pertes s'accroissent beaucoup quand on augmente les dimensions superficielles du corps isolé, bien que la capacité soit alors plus grande, et cela indépendamment de la lumière, par exemple en opérant la nuit. Ces fuites cessent quand on se protège des poussières par un abri quelconque, tel qu'une cloche de verre. Dans le cas de mes expériences, faites à l'air libre, ces fuites ne pouvaient être évitées.

rayons peut varier et modifier ainsi l'allure régulière de l'altération, car tous n'agissent pas de même, comme je le montrerai dans la deuxième partie ([1]).

Ces généralités s'appliquent aussi bien au zinc qu'à l'aluminium et au zinc amalgamé. Mais ce qui va suivre concerne surtout ce dernier. En effet, on a alors une surface presque liquide qu'il est très facile de renouveler entièrement en la frottant avec un papier ou un linge. De cette façon, la surface neuve est toujours identique à elle-même, et des expériences faites à des moments très rapprochés, pour avoir autant que possible une même intensité des radiations, sont parfaitement concordantes. L'exemple que j'ai donné plus haut en est une preuve.

Il y a encore concordance bien satisfaisante quand l'expérience porte en même temps sur deux lames de zinc différentes, qu'on vient d'amalgamer ou de frotter.

De toutes les façons une surface fraîche de zinc amalgamé est identique à une autre, et l'on a vraiment une surface créée à un moment déterminé.

Au contraire, un métal plus dur, comme le zinc, l'aluminium, décapé avec une lime ou du papier émeri, est sillonné de stries, dont le fond est une surface neuve et l'intervalle une surface plus ancienne. Les propriétés

([1]) Il semble que la modification causée par la lumière est limitée, comme on le verra plus loin. Si les rayons ultra-violets sont relativement nombreux, ils continueront à décharger la surface, même si celle-ci est totalement modifiée; on tendra ainsi vers une vitesse limite; si, au contraire, les rayons qui causent le plus efficacement la modification dominent, il y aura cessation plus rapide de la décharge. Ce n'est que lorsque ces deux sortes de rayons garderont entre eux un certain rapport qu'il y aura équilibre et qu'on observera une allure régulière du phénomène. Il semble, d'ailleurs, que c'est là le cas le plus fréquent.

J'ajouterai qu'à mesure que la surface se modifie il peut arriver que les rayons qui causent la décharge avec l'action maximum varient, se déplacent dans le spectre, ce qui montre combien l'effet finalement observé est soumis à des causes complexes.

dépendront donc de la durée et de l'intensité de l'action mécanique; les expériences comparatives seront plus difficiles. Cet inconvénient est supprimé avec le zinc amalgamé; de plus, les mesures sont plus faciles par suite de sa plus grande sensibilité, environ trois fois celle de l'aluminium et huit à neuf fois celle du zinc.

8. Les premières questions qui se posent sont celles-ci : La modification est-elle due à une polarisation électrique analogue à la polarisation voltaïque des électrodes? Est-elle due à une action de l'air ambiant telle qu'une oxydation indépendante de la lumière, vraisemblable avec les métaux facilement oxydables qui m'ont servi?

L'hypothèse d'une polarisation est à rejeter. S'il en était ainsi, la modification dépendrait beaucoup du temps pendant lequel le métal reste électrisé, et ne présenterait plus la régularité qu'on observe. Deux expériences successives, où les durées d'électrisation sont différentes et où les premières mesures sont faites à des époques variables, ne donneraient pas des résultats identiques. Dans le premier exemple numérique cité, la rapidité de la décharge est si grande et les mesures sont si éloignées les unes des autres que le temps pendant lequel la polarisation pourrait s'exercer est une fraction du temps total beaucoup plus faible que dans le second cas, où le métal reste presque constamment chargé, et cependant l'allure du phénomène reste la même.

Enfin, des expériences plus directes ont été faites. Dans les unes, le métal reste électrisé sans interruption et assez longtemps avant la première mesure; dans les autres, un temps notable s'écoule avant toute électrisation; néanmoins la décharge s'effectue de la même façon, et sa variation conserve la même allure.

Il reste le rôle de l'air.

9. Si l'air intervient dans la modification, c'est la lumière qui est l'agent actif.

*A l'obscurité, la modification ne se produit pas.* — Je

nettoie une lame de zinc amalgamé et la mets dans une boîte de carton, puis celle-ci est placée dans un tiroir ([1]).

Après un séjour de durée variable à l'obscurité, je retire la lame et la mets en expérience. Je compte le temps à partir de ce moment.

*La lame se comporte alors comme une lame neuve.* — Elle est même beaucoup plus sensible, jusqu'à huit fois.

Quelquefois, la durée initiale de la décharge, au lieu d'être extrêmement faible, s'élève à 3 ou 5 secondes au plus ([2]). Peut-être dans ce cas y a-t-il une légère altération due à des causes ignorées. Mais ensuite on observe une variation de même allure que pour une lame neuve, à cela près que la modification se produit plus lentement, c'est-à-dire que la vitesse de décharge, après une exposition de même durée, est plus considérable.

Ainsi, une lame neuve fraîchement amalgamée, exposée à un ciel un peu couvert, donne les durées de décharge suivantes, le temps étant compté en secondes depuis la fin du nettoyage qui coïncide avec l'exposition à la lumière :

| | |
|---|---|
| s | s |
| 20 | 3 |
| 45 | 5,5 |
| 80 | 10 |
| 120 | 15 |

Immédiatement après, une autre lame, qui a été amalgamée deux heures avant et est restée depuis complètement à l'obscurité, donne la série suivante, le temps étant compté toujours en secondes, à partir de l'exposition à la

([1]) Ces précautions sont utiles, car même un peu de lumière agit notablement, et, dans mes premières expériences, où je mettais des lames directement dans un tiroir, j'avais des résultats peu nets, qui variaient suivant le tiroir où j'avais placé la lame.

([2]) Pour une chute de potentiel d'environ 200 volts, le potentiel moyen étant 750 volts et la capacité totale 25 unités C. G. S. électrostatiques.

lumière :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 30 s | 1 s | 330 s | 4 s |
| 90 | 2 | 445 | 6 |
| 150 | 2 | 520 | 8 |
| 200 | 2,5 | 675 | 10,6 |
| 295 | 3,4 | 720 | 13 |

L'expérience peut être continuée plus longtemps. On voit qu'on retrouve la même vitesse après un temps environ huit fois plus grand que dans la première expérience, c'est-à-dire que la lame qui est restée deux heures à l'obscurité est huit fois plus sensible qu'une lame neuve.

Si, après cette série de mesures, on frotte la surface de la lame amalgamée, elle se comporte alors comme une lame neuve, avec la même sensibilité.

Le changement qu'elle a subi à l'obscurité est donc tout à fait superficiel.

D'ailleurs, deux lames conservées le même temps à l'obscurité sont entièrement comparables entre elles à leur sortie.

Ainsi, la modification est bien causée par la lumière seule. De plus, il est remarquable de voir que la lame est plus sensible à l'action des rayons actifs après un séjour passé à l'obscurité que lorsqu'elle est entièrement neuve. Il y a là un rapprochement intéressant avec d'autres actions de la lumière, que je rappellerai plus loin.

10. Le temps passé à l'abri de la lumière peut s'élever jusqu'à plusieurs jours. J'ai eu une fois une lame très sensible qui était restée quatre jours à l'obscurité. De brillante qu'elle était après l'amalgamation, elle avait pris la teinte blanche et sans éclat d'une vieille lame, et, malgré ce changement profond, elle était encore deux ou trois fois plus sensible qu'une lame neuve. Mais ce cas est rare; en général, après un séjour aussi long, toute sensibilité a disparu.

C'est après un passage à l'obscurité de deux à cinq heures environ que l'accroissement de sensibilité est le plus considérable. Il n'y a pas là une régularité bien grande, car d'autres causes, mal définies, peuvent altérer la surface, par exemple l'humidité et les vapeurs ou gaz qui existent toujours dans l'air atmosphérique. C'est, d'ailleurs, à ces causes qu'est dû l'affaiblissement graduel qui suit ce maximum de sensibilité. D'autre part, les conditions d'éclairement sont tellement variables que les expériences faites à plusieurs jours de distance sont très difficilement comparables. Il est parfaitement possible que deux lames qui présentent un jour un certain rapport de sensibilité en auraient présenté un tout différent si la composition de la lumière incidente eût été modifiée.

11. Il y a encore un fait plus intéressant. *La modification produite par la lumière n'est pas permanente.*

Elle disparaît après un séjour suffisant à l'obscurité, et la lame se comporte ensuite comme si elle n'avait jamais été exposée à la lumière.

Une lame, après avoir été frottée, est mise en expérience au soleil pendant environ six minutes. La sensibilité décroît comme à l'ordinaire. Je la place ensuite à l'obscurité et l'y laisse une heure. Remise au soleil, sans être de nouveau frottée, elle donne les durées de décharge suivantes :

| | |
|---|---|
| 45$^s$ | 2$^s$ |
| 65 | 3 |
| 120 | 3,5 |
| 150 | 4 |
| 205 | 5 |
| 360 | 8 |

En même temps une lame neuve est mise en expérience et donne :

| | |
|---|---|
| 50$^s$ | 3$^s$ |
| 80 | 7 |
| 200 | 15 |

La première lame est donc beaucoup plus sensible que la seconde. Non seulement la modification que lui avait imprimée la lumière lors de sa première exposition a disparu, mais la sensibilité s'est accrue, et la lame se comporte comme si elle n'avait jamais été éclairée.

Je citerai une autre série de mesures à cause de sa régularité :

Deux lames sont mises en même temps à l'obscurité dans la même boîte. L'une, A, vient d'être amalgamée ; l'autre, B, vient d'être exposée au soleil et a ainsi subi la modification due à la lumière.

Après cinq heures, je les mets en expérience à peu près au même moment, les deux séries empiétant l'une sur l'autre. Les temps sont comptés en secondes, à partir du commencement de l'éclairement pour chacune d'elles. La lumière vient seulement du ciel.

| A. | | B. | |
|---|---|---|---|
| Temps d'exposition. | Durée de la décharge. | Temps d'exposition. | Durée de la décharge. |
| s | s | s | s |
| 40 | 2 | 75 | 1,2 |
| 65 | 2,5 | 145 | 3 |
| 90 | 3,5 | 175 | 3,5 |
| 120 | 4,4 | 235 | 4,8 |
| 170 | 5,8 | 295 | 6,8 |
| 205 | 6,8 | 390 | 9,5 |
| 250 | 8 | 440 | 11 |
| 290 | 9,4 | 520 | 13,5 |
| 325 | 9,5 | 600 | 18 |
| 355 | 10,6 | 665 | 20 |
| 435 | 12,5 | 735 | 24 |
| 565 | 16,5 | 810 | 28 |
| 660 | 18,3 | 900 | 30 |
| 750 | 20,6 | 975 | 34,6 |
| 860 | 24,5 | 1090 | 38,5 |
| 975 | 29 | | |
| 1070 | 30 | | |

Enfin, l'une d'elles est réamalgamée et donne :

| | |
|---|---|
| 35$^s$ | 3$^s$,2 |
| 63 | 7,5 |
| 135 | 19 |
| 200 | 31 |

La série de A est parfaitement régulière et montre une fois de plus l'accroissement de sensibilité acquis par un séjour préalable à l'obscurité. La lame est, dans le cas actuel, environ quatre fois plus sensible que lorsqu'elle est neuve.

La série de B montre que cette lame est d'abord un peu plus sensible que l'autre, mais qu'après dix minutes elles sont à peu près semblables, et ensuite que B s'altère plus vite que A.

La modification que la lumière avait fait subir à B a donc disparu, puisque cette lame est très sensible. C'est là le résultat principal. Néanmoins les deux surfaces ne sont pas tout à fait semblables; l'allure de l'altération de B est un peu différente de celle de A, mais ce sont des différences du second ordre, par rapport à leur façon de se comporter vis-à-vis d'une lame neuve.

*Ainsi, lorsque le métal est éclairé, sa surface est dans un état contraint, qui s'établit et se maintient par l'énergie des radiations incidentes, mais qui disparaît peu à peu quand celle-ci lui fait défaut.*

12. Pour le zinc et l'aluminium, je n'ai pas eu des résultats aussi nets; j'ai constaté que pour tous deux, pendant un séjour de deux heures à l'obscurité après le décapage, il se produit une faible altération, mais beaucoup moins considérable que celle qu'on observerait si le métal restait à la lumière; elle est de l'ordre de celle qui existe après dix à quinze minutes d'éclairement.

De plus, une lame qui est restée au soleil, remise à l'obscurité pendant quinze à trente minutes, en sort dans le même état de sensibilité. Si la modification n'a pas

disparu, au moins elle ne s'est pas accrue. Éclairée de nouveau, la lame voit sa sensibilité reprendre sa marche décroissante.

Cette fois encore c'est la lumière qui est l'agent actif de l'altération.

13. Comme je l'ai dit plus haut, je me suis servi de la lumière directe du soleil et de la lumière venant du ciel, ou des nuages lorsque le temps était couvert. Or, on constate que la vitesse de décharge reste du même ordre de grandeur, que l'on ne prenne que la lumière du ciel ou que l'on utilise aussi celle qui vient directement du soleil, et surtout on remarque que, dans le premier cas, la vitesse varie plus régulièrement. Il est bien évident en effet que, si un petit nuage vient à se projeter sur le soleil, la lumière directe sera fort diminuée, mais non celle qui est diffusée par l'ensemble du ciel.

Le fait que celui-ci envoie beaucoup de rayons aussi actifs que les rayons directs tient à ce que les radiations de très petite longueur d'onde, les seules efficaces pour la décharge, sont extrêmement diffusées en tous sens par l'air.

On constate également qu'une couche de nuages n'absorbe pas ces radiations utiles en aussi grande quantité qu'on pourrait le penser quand on sait combien de corps sont un obstacle à leur propagation. C'est que l'eau est d'une transparence remarquable pour l'ultra-violet.

En observant chaque jour, dans des conditions bien définies et fixes, la vitesse de décharge d'une lame de zinc soigneusement amalgamée et nettoyée au moment de l'expérience, on a un procédé qui donne une mesure des variations d'intensité des rayons les plus extrêmes du spectre solaire, au moins quant à l'ordre de grandeur. Ces rayons agissent seuls dans ce cas, tandis que les procédés photographiques, par exemple, font intervenir des rayons dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande.

J'ai fait pendant deux mois, chaque jour, à midi, une

telle mesure. On obtient ainsi une courbe dont les ordonnées varient beaucoup de grandeur d'un jour à l'autre.

Ces ordonnées, proportionnelles à la vitesse de déperdition, sont les inverses des durées de passage de $V_1$ à $V_2$ observées après le même temps d'exposition.

## DEUXIÈME PARTIE.

### DIFFÉRENCE APPARENTE DE POTENTIEL AU CONTACT. ÉTUDE DE SA VARIATION.

#### I. — Méthode de mesure et dispositif expérimental.

14. Lorsque deux métaux différents forment les armatures d'un condensateur et qu'ils sont réunis par une connexion entièrement métallique comprenant ou non d'autres métaux, l'ensemble étant à la même température, il y a un champ électrostatique dans le diélectrique qui les sépare. C'est le phénomène découvert par Volta. Ce champ varie en raison inverse de la distance des deux lames et correspond ainsi à une différence de potentiel définie, à une chute constante dans le diélectrique. Il peut être annulé par une différence de potentiel artificielle créée entre les deux métaux, par exemple en intercalant une force électromotrice convenable dans le fil de jonction. Cette force électromotrice servira ainsi de mesure à la différence de potentiel naturelle que l'on veut évaluer.

Cette différence de potentiel dépend de l'état des surfaces des deux métaux. En particulier, le changement produit par la lumière, que j'ai étudié jusqu'ici seulement pour quelques métaux et au point de vue d'une seule propriété, va se traduire par une variation de la différence de potentiel et s'étendra à un plus grand nombre de cas.

C'est l'étude de cette variation qui constitue la seconde partie de ce travail (1).

(1) Il n'y a, dans le phénomène que je vais étudier, rien de commun avec les phénomènes dits *actino-électriques* déjà connus. Pour ceux-ci,

15. J'avais à mesurer la différence de potentiel entre deux lames, l'une servant à la comparaison et restant dans des conditions fixes à l'obscurité, l'autre sur laquelle portaient les expériences. Une seule lame doit être éclairée, car les variations peuvent être de même sens et le sont en effet dans la plupart des cas; comme on ne mesure qu'une différence, on serait exposé à ne rien constater, ou du moins très peu de chose. Cette condition de n'éclairer qu'une seule lame complique le dispositif.

J'ai rejeté tout d'abord la méthode qui consiste à faire couler près de la surface à étudier un jet très fin de mercure, qui, se mettant au potentiel de la lame, en donne la mesure. On aurait l'avantage de pouvoir facilement éclairer et d'avoir une surface toujours la même, celle du mercure. Mais les conditions électriques sont mal définies, le jet subissant l'influence des corps éloignés. De plus, on ne peut éviter des projections de fines gouttelettes de mercure sur la lame, qui s'amalgame et change ainsi de nature.

16. J'ai alors employé la méthode du condensateur de

---

en effet, qu'il s'agisse de l'actinomètre de M. E. Becquerel (*Comptes rendus*, t. IX, p. 561; 1839) ou de celui de MM. Gouy et Rigollot (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 1470; 1888), intervient un électrolyte, et c'est au contact de cet électrolyte et de la lame métallique chlorurée ou oxydée qu'une réaction a lieu quand on éclaire, entraînant ainsi une création de force électromotrice.

La variation de la force électromotrice d'un élément Daniell sous l'influence de la lumière, découverte par M. Pellat (*Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 227; 1879), se localise à la surface du cuivre et a encore lieu au contact d'un électrolyte.

M. Righi (*Nuovo Cimento*, t. XXIV, p. 123; 1889) a montré que sous l'action de l'éclairement le sélénium présentait une variation de la différence apparente de potentiel au contact, mais on est ramené au cas général, car le sélénium se comporte comme un électrolyte et ne suit pas la loi des contacts successifs de Volta.

Enfin, dans tous ces exemples, l'effet de la lumière est instantané ou du moins très rapide. Or il n'en est pas de même pour les métaux éclairés. Je montrerai plus loin qu'il faut un temps assez long (plusieurs minutes) pour arriver à un état constant.

Volta. Les métaux à comparer forment les deux lames parallèles d'un condensateur. On les sépare après avoir porté l'une d'elles à un potentiel tel que l'aiguille d'un électromètre lié à l'autre n'indique aucune déviation lors de cette diminution de capacité. Ce potentiel de compensation est égal et de signe opposé à la différence cherchée.

C'est la méthode employée simultanément par M. Pellat (1) et Lord Kelvin (2), puis par M. Schulze-Berge (3).

Je ne pouvais prendre une lame percée de trous pour éclairer l'autre. Si l'éclairement est normal, ce sont les parties éclairées n'ayant rien vis-à-vis d'elles qui ne prennent pas part à la mesure. S'il est oblique, il est à craindre que la lumière, en se réfléchissant ne tombe sur la lame, qui ne doit pas en recevoir.

Je me suis arrêté à l'arrangement suivant :

Les deux lames étant à l'obscurité, on mesure leur différence de potentiel par la méthode indiquée. On retire de l'appareil la lame qu'on veut exposer à la lumière et on l'y remet après l'éclairement de durée voulue. On mesure alors la nouvelle différence de potentiel à des intervalles rapprochés, car elle varie rapidement, et l'on en déduit la valeur au moment où l'on a cessé d'éclairer.

De cette façon, la mesure est plus longue, mais elle est plus sûre, car on est certain que la lame qui sert de témoin n'a pas été éclairée. De plus, on peut facilement faire des expériences de contrôle.

17. *Appareil.* — Dans un premier appareil, la lame en expérience repose sur une autre lame, horizontale, fixée à un support isolant de paraffine ou d'ébonite. Ce support

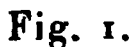
(1) M. PELLAT, *Comptes rendus*, t. XC, p. 990; 1880. — *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. XXIV, p. 5; 1881.

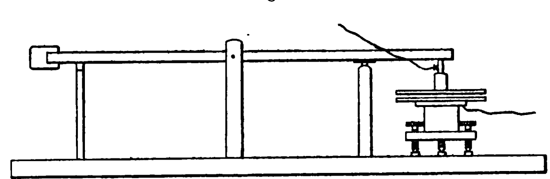
(2) Lord KELVIN, British Assoc. Swansea Meeting, 1880. *Nature*, t. XXIII, p. 567; 1881. *Phil. Mag.* (5), t. XLVI, p. 82; 1898.

(3) M. SCHULTZE-BERGE, *Wied. Annalen*, t. XII, p. 293; 1881.

est placé sur un petit trépied muni de trois vis servant pour le réglage (*fig.* 1).

L'autre lame, celle qui sert de témoin, est vissée à une tige de laiton fixée à l'extrémité d'un levier horizontal qui peut tourner autour d'un axe également horizontal,


Fig. 1.



situé en son milieu. Entre cet axe et l'extrémité qui porte la lame, un support fixe sert de butoir et détermine la position dans laquelle cette lame est proche de l'autre.

A l'autre extrémité du levier, un ressort vertical muni d'un cran incliné permet au levier de s'abaisser de ce côté, mais l'empêche de se relever sous l'effort du poids de la lame et le maintient dans une position fixe; c'est là la deuxième position de cette lame, celle où elle est écartée de la lame immobile.

C'est naturellement cette dernière qui est liée à l'électromètre, pour éviter tout effet nuisible de variation de capacité avec les corps voisins. La première, celle qui est mobile, est liée par un fil métallique à un point pris sur le circuit d'une pile, ce qui permet de la porter à tel potentiel que l'on veut.

Tout l'ensemble est dans une boîte en carton, dont les parois intérieures sont recouvertes de feuilles d'étain, toujours en communication avec le sol. Il ne sort que les fils nécessaires et le levier de manœuvre. Celui-ci est mis en mouvement en appuyant sur son extrémité extérieure, qui porte un bloc de paraffine pour ne pas modifier le potentiel de la lame mobile, lors du contact de la main. On remet le levier en place, après chaque mesure, pour

ramener les lames proches l'une de l'autre, en écartant à la main le ressort qui porte le cran d'arrêt.

18. Ce dispositif très simple ne peut servir qu'en opérant à l'air libre. Pour expérimenter en présence d'un autre gaz, ou à des pressions variables, il faut un appareil plus compliqué.

Les différents expérimentateurs qui ont recherché l'influence des gaz ou de la pression sur les différences de potentiel ont placé les deux lames dans une boîte; l'une est fixe, l'autre peut s'éloigner de la première d'une petite quantité par l'action d'un aimant ou d'un électro-aimant. La boîte peut être assez petite, ce qui est un avantage considérable au point de vue des fuites et de l'écrasement des parois si l'on fait le vide. Le seul mouvement à opérer consiste à soulever un peu une lame.

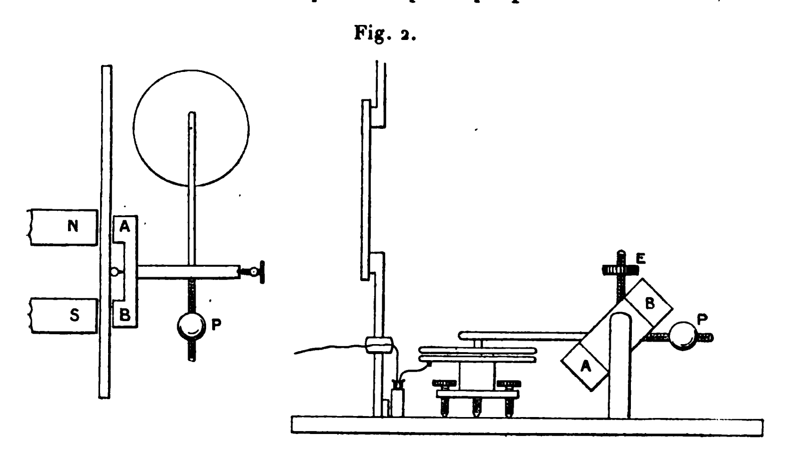
Si l'on veut éclairer une seule d'entre elles, il faut alors deux mouvements; l'un de faible amplitude, pour la variation de capacité, l'autre de grande amplitude écartant beaucoup les lames, pour pouvoir projeter un faisceau lumineux sur une seule.

Ces deux mouvements sont des rotations. La lame mobile est fixée à une tige qui peut tourner autour d'un axe, soit de quelques degrés, soit d'un angle droit. Dans ce deuxième cas, les deux lames sont très écartées, elles sont perpendiculaires, et, par une ouverture faite dans la paroi de la boîte, en face de l'une d'elles, on peut éclairer celle-là seule, l'autre étant même à l'abri des rayons réfléchis.

Les mouvements s'obtiennent de l'extérieur. A cet effet, l'axe horizontal (*fig.* 2) porte à une extrémité une pièce de fer doux AB, ayant la forme dessinée, de façon que les parties larges soient très près de la paroi, le centre plus mince laissant passer le pilier qui soutient l'axe. Un aimant en fer à cheval tourne autour d'un axe horizontal qui est le prolongement de l'axe intérieur. Ses extrémités N et S sont en face de celles de la pièce de fer. Si la

partie mobile intérieure est bien centrée, et l'on y arrive à l'aide d'un contrepoids P qui se visse à l'opposé de la lame et d'un écrou E qui se déplace perpendiculairement,

Fig. 2.




on réussit à la rendre à peu près indépendante de la pesanteur, et elle obéit alors bien aux mouvements de l'aimant extérieur.

Les positions fixes sont réglées comme il suit : Quand la lame mobile est très proche de l'autre, l'aimant est un peu au delà de la position nécessaire, et la pièce de fer vient buter contre le pilier qui supporte l'axe. On a ainsi une position bien déterminée. On règle alors la lame fixe portée par un trépied et à l'aide des trois vis on l'amène à être proche de la lame mobile et à lui être bien parallèle. Elles sont ainsi toutes deux horizontales.

On fait alors tourner l'aimant jusqu'à un point fixe, déterminé par un butoir, et la lame mobile s'écarte de $1^{cm}$ à $2^{cm}$ de l'autre. C'est là la variation de capacité qui sert à la mesure.

Pour éclairer, on enlève le butoir qui limite la course de l'aimant, et l'on fait tourner ce dernier de $90^{\circ}$. La pièce de fer suit, et la lame mobile se trouve verticale. Dans la paroi de la boîte, en face de la lame, est percée une ouver-

ture, fermée par une glace mastiquée sur un rebord rodé, par laquelle passe un faisceau lumineux qui tombe normalement sur la lame mobile. Après l'éclairement, on tourne l'aimant en sens inverse : la lame reprend la position horizontale ; on replace le butoir et tout est prêt pour faire une mesure.

Cet ensemble, sauf l'aimant, est fixé sur une lame épaisse de laiton. Par-dessus cette base se place une boîte, en laiton aussi. Elle s'applique autour d'un rebord fixé à la base; le tout est bien dressé et une mince couche de suif évite les fuites, autant que possible.

Les mouvements complexes du système mobile exigent une place considérable; le volume est donc assez grand, environ $6^{dmc}$, et le vide est difficile à obtenir. Je n'ai pu dépasser $5^{mm}$ à $6^{mm}$ de mercure en employant une machine pneumatique. Les fuites, impossibles à éviter complètement sur une surface de jonction un peu grande, limitent ainsi le vide qu'on peut obtenir.

Par suite de ses grandes dimensions, $20^{cm}$ sur $20^{cm}$, la paroi plane qui est nécessaire pour permettre le mouvement de la pièce de fer intérieure sans l'éloigner de l'aimant doit être épaisse pour résister à l'écrasement ou même aux déformations qui gêneraient le mouvement de cette pièce.

L'ensemble est d'abord isolé sur une plaque de verre. La boîte tout entière est portée au potentiel de compensation, et, comme la lame mobile est reliée par des pièces entièrement métalliques à la base de la boîte, elle aussi est à ce potentiel. La lame fixe, portée par un bloc isolant, communique par un fil métallique à un godet de mercure placé sur un morceau de paraffine collé à la base. Un autre fil de cuivre passe dans un trou pratiqué dans la paroi verticale de la boîte, à travers un mastic isolant et vient plonger dans le mercure. A l'extérieur ce fil est lié à l'électromètre.

On règle d'abord le parallélisme des deux lames, et l'on coiffe tout l'appareil de la boîte supérieure, en ayant soin que le fil de communication plonge bien dans le godet.

19. *Connexions.* — Pour porter la lame mobile à un potentiel convenable, on fait une dérivation sur le circuit d'une pile. Comme pile j'ai pris un accumulateur. On a ainsi une force électromotrice parfaitement constante pendant un temps considérable. Elle était mesurée par un voltmètre Carpentier donnant le centième de volt, et qui servait surtout à constater la constance du voltage. Les valeurs rigoureusement absolues m'importaient moins, puisque c'était l'étude des variations que je voulais faire. D'ailleurs, les conditions des surfaces ne sont pas assez définies pour qu'il soit nécessaire d'employer une précision absolue supérieure au centième de volt.

Le circuit est formé par des résistances prises sur une boîte Carpentier et comprend une première résistance fixe de 2000 ohms et une résistance variable, R, dont une extrémité est liée d'une façon permanente au sol, défini par une conduite de gaz, et à l'une des bornes de l'accumulateur. Le fil qui établit la communication avec la lame mobile s'attache à l'autre extrémité de la résistance R; son potentiel est alors égal à $E \frac{R}{2000 + R}$, E étant la force électromotrice de l'accumulateur. Comme R peut varier de 0 à 10000 ohms, ce potentiel pourra s'élever jusqu'à $1^{\text{volt}},7$, limite supérieure bien suffisante. La résistance intérieure de l'accumulateur est si faible qu'elle n'intervient pas.

Selon le sens de la différence à mesurer, c'est l'un ou l'autre des pôles de l'accumulateur qui est au sol.

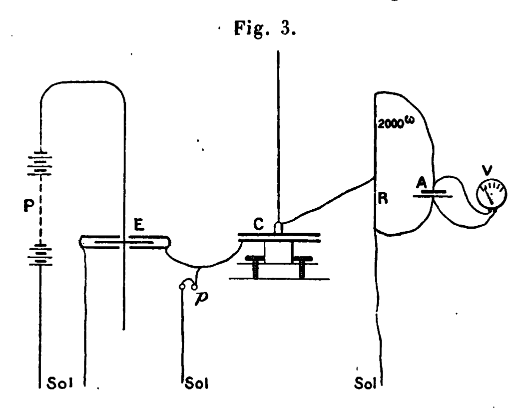
D'autre part, la lame fixe, liée à une paire de quadrants de l'électromètre est au potentiel zéro, puisqu'elle est en communication avec le sol par un pont. Ce pont enlevé, la lame et la paire de quadrants forment un système isolé;

quand on écarte le plateau mobile, s'il y a des charges en présence, le potentiel du système varie et l'aiguille de l'électromètre reçoit une impulsion. On modifie le potentiel de la lame mobile jusqu'à ce que l'aiguille ne dévie plus par l'écart des lames. La valeur actuelle de ce potentiel est égale et de signe contraire à la différence cherchée ([1]).

La *fig.* 3 montre l'ensemble des connexions, qui sont extrêmement simples.

A l'encontre d'un certain nombre d'expérimentateurs, je

Fig. 3.




ne rompais pas automatiquement le contact de la lame fixe et du sol un instant très court avant l'écart des lames. Comme M. Pellat le fait remarquer, il arrive quelquefois que ce contact étant rompu, et sans que les lames soient écartées, l'aiguille dévie peu à peu du zéro. Cela est dû à un mauvais isolement ou à un mauvais contact; par la rup-

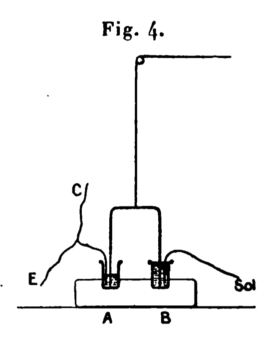
([1]) En fait je ne me suis pas astreint à chercher exactement la valeur de R pour laquelle l'aiguille reste au repos, mais je l'obtenais en interpolant entre les deux valeurs $R_1$ et $R_2$ suffisamment rapprochées qui donnent deux déviations nettes de part et d'autre du zéro, après m'être assuré toutefois que ce procédé était légitime.

J'avais ainsi l'avantage d'opérer plus vite. Le tâtonnement nécessaire pour trouver exactement R demande un certain temps, étant donné que l'aiguille ne revient pas immédiatement au zéro. D'autre part, une déviation nette de $10^{mm}$ à $15^{mm}$ s'observe très bien, tandis qu'une dévia-

ture automatique on s'expose à ce que cet effet se produise sans qu'on s'en aperçoive. J'ai préféré rompre le contact d'abord, constater que la tache lumineuse reste bien fixe, et alors séparer les lames. On a ainsi une garantie de plus.

L'établissement et la rupture de ce contact se font de la manière suivante : Deux godets contenant du mercure sont fixés dans un bloc de paraffine. L'un, A (*fig.* 4),

Fig. 4.




est en communication avec le fil qui joint la lame fixe à l'électromètre. L'autre, B, est relié au point qui détermine le potentiel zéro (conduite de gaz). Un pont les réunit, et son déplacement est tel que le contact se rompt seulement en A. De ce côté le pont se termine par un fil de platine. De cette façon la rupture se fait par une surface très petite et qui reste propre ; il n'y a pas de frottement ni aucune cause d'électrisation.

Ce pont est soulevé par un fil tiré par l'opérateur, car tout l'ensemble se trouve protégé des influences extérieures par de grandes feuilles d'étain reliées au sol.

---

tion nulle est plus douteuse. Enfin, comme j'avais à mesurer une quantité rapidement variable, je ne pouvais espérer trouver à chaque moment l'équilibre exact, et il était bien plus simple d'encadrer les vraies valeurs de R par une série de valeurs $R_1$ et $R_2$ alternativement par excès et par défaut ; connaissant le rapport de réduction qui lie une déviation à la différence $R - R_1$, déterminé quand le potentiel ne varie plus, on calcule pour chacune de ces valeurs celle de R qui lui correspond et pour laquelle on aurait eu l'équilibre.

20. *Électromètre.* — L'électromètre employé est à quadrants, du modèle de M. Curie, c'est-à-dire à amortissement magnétique. Un avantage notable est que les parties supérieures et inférieures des quadrants sont indépendantes; on peut ainsi, en modifiant leur distance, faire varier la sensibilité. L'amortissement magnétique n'a pas les inconvénients de l'amortissement mécanique (acide sulfurique, glycérine) où des traces de poussière causent des irrégularités.

Une paire de quadrants est liée d'une façon permanente à la cage de l'électromètre et au sol, défini par une conduite de gaz. L'aiguille est portée à un potentiel fixe de 60 volts par une pile de charge formée de petits éléments Gouy.

C'est la seconde paire de quadrants qui est liée à la lame immobile, et c'est sur elle que portent les variations de potentiel. On a ainsi sur la charge symétrique de l'électromètre l'avantage d'une capacité moindre, et l'on garde complètement la proportionnalité entre les déviations de l'aiguille et les différences de potentiel entre les quadrants, tant que celles-ci restent faibles. Pour un même potentiel statique, la sensibilité est la même avec les deux arrangements, mais, comme on doit ici tenir compte des capacités, le dispositif de l'aiguille chargée, qui fait intervenir une capacité plus faible, est le meilleur.

L'aiguille est supportée par un fil métallique fin qui lui communique la charge. C'est donc la torsion qui équilibre les actions électriques. Il en résulte que le zéro varie un peu d'un jour à l'autre; mais, pendant toute la durée d'une mesure, cette variation est tout à fait négligeable.

21. *Conditions de sensibilité.* — Il y a d'abord la sensibilité propre de l'électromètre, qui dépend du fil supportant l'aiguille, de la distance de celle-ci aux qua-

drants et de la valeur de son potentiel de charge. On est limité dans l'accroissement de sensibilité par l'instabilité. L'électromètre employé donnait une déviation de $35^{mm}$ pour $\frac{1}{10}$ de volt, sur une échelle placée à $2^{m}$.

Comme je l'utilise en quelque sorte en balistique, mesurant l'élongation maxima quand le potentiel varie brusquement, il y a avantage à prendre une aiguille légère et pas trop d'amortissement. Enfin, la capacité de la paire de quadrants employée ne doit pas être trop grande, puisqu'en somme c'est une quantité d'électricité libérée qui met l'aiguille en mouvement par la variation de potentiel qu'elle cause, et que cette variation diminue si la capacité du système s'accroît. Cette condition s'oppose donc au rapprochement des faces des quadrants et de l'aiguille, nécessaire à la sensibilité statique. Il y a donc une proportion à garder. En fait, j'avais avantage à prendre la plus grande sensibilité à un potentiel fixe.

D'autre part, il faut que la quantité d'électricité libérée lors de la variation de capacité produite par l'écartement des lames soit la plus grande possible. Ce qui s'obtient en accroissant la surface des lames et en diminuant leur distance. Ces deux conditions sont un peu contradictoires parce que de grandes lames sont nécessairement moins planes que des petites, et que ce défaut de planéité limite la distance minimum. De plus, je ne pouvais pas réduire par trop cette distance, lors du réglage, parce que, en remettant une lame en place, après l'éclairement, je ne voulais pas faire un nouveau réglage qui m'eût demandé trop de temps; pour qu'un contact ne fût pas à craindre il me fallait donc une certaine latitude, qui naturellement était prise aux dépens de la distance des lames. En fait, pour des lames bien dressées, cette distance était $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ de millimètre.

Enfin, on a intérêt à accroître la grandeur des lames, au moins tant que la capacité de l'électromètre et des

fils de jonction est de l'ordre de celle du condensateur formé par les plateaux. Ceux-ci ont presque toujours eu la forme de disques, de $10^{cm}$ de diamètre, sauf dans les cas où je me suis servi d'un lingot de platine carré et d'un miroir métallique rectangulaire.

Quand j'ai opéré dans des gaz et dans le vide, j'ai pris des disques de $8^{cm}$ seulement de diamètre. La sensibilité et la précision des mesures ont alors été moindres que dans l'air, par suite de la plus grande capacité due aux parois de la boîte proches des lames, des dimensions plus faibles de celles-ci, et aussi d'un moins bon réglage.

En effet, lorsqu'on fait le vide, il y a toujours des flexions de la base de l'appareil, qui modifient un peu la position relative des deux lames. Pour éviter un contact possible entre elles aux basses pressions, on est forcé de moins les rapprocher, d'où une diminution de sensibilité.

**22.** *Marche d'une mesure.* — La lame témoin étant fixée à l'extrémité intérieure du levier de manœuvre, je place la lame à étudier sur le trépied et l'amène à être parallèle à l'autre, et très proche. Je recouvre l'ensemble avec la boîte supérieure. Je détermine alors la différence de potentiel actuelle des deux surfaces. Elle peut varier pour plusieurs causes, par exemple si l'une d'elles vient d'être nettoyée ou exposée à la lumière. Quand elle est fixe, on peut faire une expérience. Je retire le plateau à étudier, qui est simplement posé sur la plate-forme liée à l'électromètre, et je l'expose pendant le temps voulu à la lumière, dans des conditions déterminées. Pendant ce temps la lame témoin reste à l'obscurité sous la boîte protectrice. Je remets en place la lame qui vient d'être éclairée; sa position est assez bien définie, et le support assez stable pour que le réglage subsiste. Je replace la boîte et rétablis les connexions qui ont pu être rompues. Tout cela demande moins d'une minute, et je peux faire

la première mesure très vite. Les mesures se succèdent alors, de minute en minute environ, en cherchant les valeurs $R_1$ et $R_2$ de la résistance variable, qui font que pour chacune d'elles l'aiguille prend de petites déviations de part et d'autre du zéro. L'interpolation donne ensuite la valeur exacte à chaque moment.

Quand on expérimente sur une lame pour la première fois, les premières mesures sont peu précises, car on ne sait de quelle façon ni de quelle quantité son potentiel a varié. Mais, pour les expériences suivantes, on sait à peu près quelle valeur on aura, et les mesures retrouvent leur précision.

La série de ces mesures faites après le retour à l'obscurité est représentée en fonction du temps par une courbe, et l'on détermine facilement l'ordonnée à l'origine, c'est-à-dire la valeur à la fin de l'éclairement.

23. En définitive, lorsque je mesure une différence de potentiel fixe, les lames étant depuis longtemps dans des conditions définies, je peux faire rapidement quelques mesures de part et d'autre de la position d'équilibre, et celle-ci est bien déterminée.

Par exemple, en prenant pour R 210 ohms, j'ai une déviation à droite de 13 divisions; pour 250 ohms, elle est de 14 à gauche et, pour 220 ohms, 6 à droite. Ici la sensibilité est telle que 27 divisions correspondent à 40 ohms. En interpolant, on trouve que la valeur qui donnerait l'équilibre est 229 ohms. La mesure intermédiaire sert de vérification. La différence cherchée est donc $2^{\text{volts}},01 \times \frac{229}{2000+229} = 0^{\text{volt}},207$, la force électromotrice de l'accumulateur étant $2^{\text{volts}},01$.

Souvent même, comme on connaît par des mesures antérieures le rapport de réduction, ici $\frac{27}{40}$, chaque mesure compte pour la détermination.

En général, le chiffre des millièmes de volt est connu,

l'incertitude étant au plus d'une unité sur ce chiffre, j'entends en valeur relative, puisque je ne mesure pas la force électromotrice de l'accumulateur avec une précision absolue, qui m'est d'ailleurs inutile.

Lors d'une mesure d'un état rapidement variable, l'incertitude s'accroît un peu puisqu'on n'a plus qu'un seul nombre pour chaque détermination, sans contrôle. Mais, à part quelques expériences malheureuses, où un mauvais contact s'est produit, l'ensemble des mesures successives se représente par une courbe suffisamment bien définie, les points s'en écartant peu de part et d'autre.

L'ordonnée à l'origine de cette courbe, qui donne la valeur du potentiel à la fin de l'éclairement, se détermine en la prolongeant au delà des premières mesures, faites en général une ou deux minutes au plus après le retour à l'obscurité, et en en suivant le mieux possible le sens et l'allure. C'est là que se trouve la plus grande indétermination, d'une part du fait de cette extrapolation, et aussi parce que ces premières mesures sont moins précises que les suivantes.

Quoi qu'il en soit, et sauf quelques cas où la variation est extrêmement rapide, la valeur initiale est déterminée à une approximation d'environ $\frac{5}{1000}$ de volt, qui d'ailleurs est suffisante pour les résultats que je veux en tirer.

24. *Surfaces.* — Dans la plupart des cas, la lame, rendue suffisamment plane par un travail préalable, est nettoyée en la frottant fortement avec du papier émeri. On l'essuie ensuite avec un linge propre ou du papier Joseph, de façon à enlever les poussières métalliques restées à la surface. Quelquefois, j'ai lavé la lame à l'alcool en suivant les prescriptions de M. Pellat; les résultats n'en étant pas modifiés, j'ai peu employé ce procédé qui a l'inconvénient de faire intervenir un liquide auquel on pourrait peut-être attribuer le phénomène observé.

Certains métaux, pour lesquels il n'y a pas à enlever une couche d'oxyde, sont simplement nettoyés en les frottant avec une peau de chamois. Ce fut le cas d'un miroir en métal des miroirs, d'un bloc de platine poli, et de deux lames, l'une dorée, l'autre argentée, par électrolyse, qui n'auraient pas supporté un traitement énergique.

De même, une lame de zinc pur, préparée par électrolyse, fut uniquement lavée à l'alcool.

On attend ensuite que l'excès de potentiel causé par ce travail mécanique ait disparu, avant de faire des expériences concordantes.

25. *Lame de comparaison.* — Je n'avais pas à me préoccuper du choix d'une substance de comparaison, telle que l'or, qui a été souvent employé, puisque je ne cherchais pas à mesurer les différences de potentiel des métaux entre eux, mais à étudier les variations d'une seule surface.

Je me suis souvent servi d'une lame de laiton, assez ancienne pour ne pas éprouver de variations rapides; elle était montée d'une façon permanente dans l'appareil et toujours maintenue à l'obscurité. La régularité et la constance de certaines mesures prises comme vérification montrent qu'on peut se fier à son invariabilité.

J'avais essayé de prendre comme témoin une lame recouverte d'un vernis (gomme-laque) pour éviter une altération due à l'air; une telle lame reste bien fixe, en effet; malheureusement, si par hasard on vient à effleurer le vernis, dans le réglage par exemple, il s'électrise et garde longtemps des traces de cette électrisation, d'où une impossibilité complète de faire des mesures.

26. *Lumière.* — J'ai presque toujours employé la lumière directe du soleil, ces expériences ayant été faites pour la plupart en été. Cette lumière est bien constante pendant un intervalle de temps assez long, et sa compo-

sition, sauf en rayons extrêmes, varie peu à cette époque, au moins vers le milieu du jour.

L'arc électrique fut employé quelquefois, lorsqu'il y avait impossibilité d'avoir le soleil; il fut surtout pris comme source de rayons de très courte longueur d'onde.

Aucune autre source de lumière ne fut utilisée de façon régulière, pour cause de défaut d'intensité.

### II. — Résultats généraux.

27. A l'éclairement, presque tous les métaux deviennent plus *négatifs*, c'est-à-dire que, dans la série de Volta, ils s'éloignent du zinc et se rapprochent de l'or. La variation peut s'élever jusqu'à $0^{volt},10$ et même $0^{volt},14$. Les changements les plus considérables s'observent pour l'aluminium, le zinc, le zinc amalgamé, le cuivre, le laiton, le plomb, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le magnésium. Quelques-uns accusent de faibles variations, tel le nickel. Le fer, l'or, l'argent ont paru insensibles. Enfin le platine se comporte en sens inverse des autres métaux : il devient plus *positif* sous l'action de la lumière.

Dans tous les cas, *cette modification n'est pas permanente; elle disparaît graduellement à l'obscurité, et le métal revient peu à peu à son état primitif, la différence de potentiel reprenant la valeur antérieure à l'éclairement.*

Je ferai remarquer que les nombres que je vais citer pour chaque métal ne se rapportent très vraisemblablement qu'à l'échantillon sur lequel j'ai opéré; j'ai eu en effet des variations un peu différentes suivant la lame en expérience, et ces différences peuvent parfaitement s'expliquer par la non-identité de deux lames du même métal.

J'éliminerai tout d'abord une première objection, suivant laquelle ce serait simplement l'accroissement de température sous l'action du rayonnement solaire qui

ferait varier la différence de potentiel et qui, disparaissant ensuite peu à peu, laisserait le métal revenir à son état primitif. Outre que la variation observée est beaucoup plus grande que celle qui résulterait d'une élévation de température de quelques degrés, pour beaucoup de métaux : le zinc, le laiton, le cuivre, l'aluminium, elle est de sens opposé (M. Murray) [1].

Une autre cause de trouble est le phénomène découvert par M. Pellat [2]: l'influence qu'un métal exerce sur un autre à faible distance. Dans un cas (laiton, platine), cette action m'a paru très grande; mais elle est lente et tout à fait insuffisante, pendant le temps que dure l'éclairement, pour qu'on puisse lui attribuer l'effet observé.

Il est d'ailleurs facile de faire des expériences de contrôle. Il suffit d'enlever la lame en expérience et de la placer, pendant le temps ordinaire d'un éclairement, à l'abri de toute lumière. Quand on la remet en place, on ne constate aucune variation sensible, ou tout au plus qu'une variation de l'ordre des millièmes de volt, tandis que l'effet de l'éclairement est de l'ordre du dixième de volt.

**28**. J'ai réuni en un tableau l'ensemble des résultats pour la plupart des métaux. J'y ai indiqué la durée et la nature de l'éclairement, les valeurs de la différence de potentiel [3] avant et immédiatement après l'action de la lumière, celle qu'elle reprend après un certain temps passé à l'obscurité et enfin la grandeur et le signe de la variation.

Je donne quelques indications sur chacune de ces expériences.

---

[1] M. Murray, *Phil. Magaz.*, 5e série, t. XLV, p. 398; 1898.

[2] Pellat, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1247; 1882.

[3] La valeur absolue de ces nombres n'importe pas, la lame de comparaison n'étant pas la même pour tous les métaux et variant quelquefois lors de deux expériences sur le même métal.

| Métal. | Durée et nature de l'éclairement. | Potentiel antérieur. | Potentiel au retour. | Variation. | Potentiel après séjour à l'obscurité. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | volt | volt | volt | volt |
| Zinc amalgamé | $10^m$ Soleil | +0,235 | +0,095 | —0,140 | +0,193 après $5^h$ |
| | $8^m$ » | +0,193 | +0,090 | —0,103 | +0,212 le lendemain |
| | $45^m$ » | +0,223 | +0,100 | —0,123 | +0,214 après $4^h$ |
| Aluminium | $10^m$ » | +0,265 | +0,145 | —0,120 | +0,246 en $20^m$ |
| | $10^m$ » | +0,270 | +0,160 | —0,110 | +0,270 en $30^m$ |
| | $3^h$ » | +0,270 | +0,165 | —0,105 | +0,230 en $10^m$ |
| Laiton | $24^m$ Nuages | —0,562 | —0,625 | —0,063 | —0,539 en $3^h$ |
| | $24^m$ Soleil | —0,543 | —0,635 | —0,092 | —0,556 en $30^m$ |
| | $10^m$ » | —0,515 | —0,600 | —0,085 | —0,510 en $3^h$ |
| Étain | $12^m$ » | +0,389 | +0,275 | —0,114 | +0,361 en $20^m$ |
| | $10^m$ » | +0,349 | +0,230 | —0,119 | +0,346 en $2^h30^m$ |
| Plomb | $10^m$ » | +0,346 | +0,185 | —0,161 | +0,288 en $1^h$ |
| Antimoine | $15^m$ » | +0,196 | +0,130 | —0,066 | +0,182 en $8^h$ |
| | $20^m$ » | +0,182 | +0,110 | —0,072 | +0,179 en $1^h$ |
| Bismuth | $15^m$ » | +0,149 | +0,095 | —0,054 | +0,160 en $4^h$ |
| Zinc | $10^m$ » | +0,817 | +0,755 | —0,062 | +0,812 en $4^h$ |
| | $10^m$ » et nuages | +0,609 | +0,553 | —0,056 | +0,597 en $45^m$ |
| | $6^m$ » | +0,896 | +0,840 | —0,056 | +0,882 en $2^h$ |
| Nickel | $10^m$ » | +0,335 | +0,320 | —0,015 | +0,339 en $1^h$ |
| Cuivre | $10^m$ » | —0,035 | —0,110 | —0,075 | —0,028 en $2^h$ |
| | $10^m$ » et nuages | —0,028 | —0,110 | —0,082 | —0,020 en $2^h$ |
| | $9^m$ Arc électrique | —0,001 | —0,125 | —0,124 | —0,011 en $1^h30^m$ |
| | $10^m$ » | —0,011 | —0,125 | —0,114 | —0,000 en $3^h$ |
| Magnésium | $2^m$ Arc avec zinc | +1,295 | +1,160 | —0,135 | +1,288 en $30^m$ |
| | $6^m$ Soleil | +1,300 | +1,120 | —0,180 | +1,284 en $1^h$ |
| Platine | $12^m$ Soleil | —0,045 | +0,065 | +0,110 | —0,050 le lendemain |
| | $10^m$ » | —0,083 | +0,017 | +0,100 | —0,070 après $5^h$ |
| | $9^m$ Nuages | —0,040 | +0,070 | +0,110 | —0,011 après $4^h$ |
| Laiton recouvert de fuchsine | $15^m$ Soleil | +0,220 | +0,150 | —0,070 | +0,213 en $1^h30^m$ |

*Zinc amalgamé.* — J'ai naturellement étudié tout d'abord le zinc amalgamé, qui m'avait déjà donné des résultats intéressants. Il a de plus l'avantage que la surface, au début de l'expérience, part d'un état bien défini.

Un premier point est que la lame fraîchement nettoyée et maintenue à l'obscurité devient de plus en plus positive, à l'inverse de la plupart des surfaces métalliques.

Aussi, au début, la différence est de $+0^{volt},118$ avec la lame de comparaison, et en une heure elle prend les valeurs successives $+0^{volt},123$, $+0^{volt},130$, $+0^{volt},142$, $+0^{volt},158$. Deux heures après, on trouve $+0^{volt},178$ et le lendemain $+0^{volt},235$.

Pendant la nuit, la lame en expérience est restée dans une boîte, donc à l'abri d'une influence possible de la lame de comparaison.

Je fais alors les deux premières expériences résumées au tableau. Comme la seconde est faite assez peu de temps après l'autre, la lame n'est pas revenue complètement à son état initial, et elle part d'un potentiel ($0^{volt},193$) trop faible. Malgré cela, les deux valeurs correspondant à la fin de l'éclairement sont très voisines (0,095 et 0,090).

La troisième expérience est faite deux jours après ; la lame a mieux repris son état primitif ; on retrouve encore sensiblement le même potentiel à la fin de l'éclairement ($0^{volt},100$) malgré la durée bien plus longue de l'action de la lumière.

Pour être certain que l'état auquel la lame revenait après un séjour assez long à l'obscurité était bien fixe, je me suis assuré que la lame témoin, assez ancienne, ne subissait pas de variations, en la comparant plusieurs fois à une autre lame conservée à l'abri de la lumière et des autres causes d'altération.

*Aluminium.* — Après une variation négative assez considérable qui suit le décapage du métal, celui-ci arrive à un état assez stable, comme le montrent les trois nom-

bres antérieurs à l'éclairement. Malgré des durées d'illumination très différentes, dix minutes et trois heures, les variations sont de même ordre.

Le retour est très rapide : après une demi-heure, le potentiel a repris presque complètement sa valeur primitive.

*Laiton.* — La lame de laiton, après avoir été décapée au papier émeri, comme à l'ordinaire, est lavée à l'alcool. Elle varie un peu, et je fais la première expérience deux jours, et la seconde cinq jours après le décapage.

Il est à remarquer qu'après le premier éclairement, le potentiel, dans son retour positif, dépasse sa valeur primitive et a gagné en définitive, dans le sens positif. Après la deuxième expérience, le métal revient bien au même état.

La troisième est faite sur une autre lame, nettoyée depuis quatorze jours, mais bien nette et brillante. On retrouve encore une variation de même ordre, et surtout on constate que l'ensemble des valeurs prises par le potentiel après le retour à l'obscurité se représente par une courbe tout à fait superposable à celle des deux premières expériences.

*Étain.* — Pour les deux expériences faites à deux jours d'intervalle on a une variation bien semblable. Le retour est très rapide et rend un peu difficile l'évaluation de la valeur du potentiel à la fin de l'éclairement.

*Plomb.* — Après avoir été nettoyée au papier émeri, la surface est frottée énergiquement avec le bout arrondi et poli d'un bâton de verre de façon à être brunie. Elle est alors parfaitement brillante. C'est immédiatement après que je l'éclaire. Je trouve ensuite une variation considérable ($0^{volt},160$). Mais il faut remarquer que la surface n'était pas dans un état bien défini avant l'éclairement, puisqu'elle venait de subir un travail mécanique énergique. D'ailleurs elle ne revient pas à son état primitif.

A la variation causée par la lumière se superpose celle

qui suit la préparation de la surface, et qui est particulièrement grande dans le cas actuel.

*Antimoine.* — Le métal est sous forme de bloc massif, qui a été fondu, puis dressé à la lime et nettoyé au papier émeri. Les deux expériences sont faites à un jour de distance et donnent des variations identiques. Le retour vers l'état antérieur est très rapide.

*Bismuth.* — C'est encore un disque qui a été fondu. Le retour est très rapide et en trente minutes on retrouve la valeur primitive qui est même ensuite un peu dépassée.

*Zinc.* — La première expérience est faite sur une lame toute neuve, immédiatement après que je l'ai nettoyée.

La deuxième est faite plus d'un mois après, sur la même lame, qui n'a subi aucun traitement et a été conservée à l'abri de la lumière et des causes d'altération.

Pour toutes deux on a même variation, et l'allure des courbes qui représentent les mesures est la même. Le retour à l'état antérieur est complet, mais assez lent.

La troisième expérience est faite sur du zinc déposé par électrolyse, pour opérer sur un métal pur. Il a été seulement lavé à l'eau quand on l'a retiré du bain, puis à l'alcool. La variation est encore identique à celles des premières expériences.

*Nickel.* — Le métal a été déposé par électrolyse sur une lame de laiton. Je constate une variation négative, mais très faible.

*Cuivre.* — Deux expériences successives donnent la même valeur pour le potentiel à la fin de l'éclairement. Comme les valeurs antérieures diffèrent un peu, la seconde mesure étant faite avant le retour complet, les variations présentent un léger écart.

Deux autres expériences faites en prenant l'arc électrique comme source de lumière donnent une variation plus considérable que par l'emploi de la lumière solaire. Enfin, une dernière, faite sur du cuivre déposé par élec-

trolyse et n'ayant subi aucun traitement mécanique, donne une variation de même sens et de même grandeur.

*Magnésium.* — C'est le plus positif de tous les métaux étudiés. Comparé à une vieille lame de laiton, avec laquelle du zinc neuf donne $0^{volt},960$, il donne $1^{volt},375$; puis il devient rapidement moins positif après le décapage.

L'échantillon était un bloc massif, dressé à la lime, nettoyé au papier émeri fin et essuyé avec du papier Joseph. La variation est considérable, et la rapidité du retour (il est presque complet en une demi-heure) rend très difficile l'évaluation de la valeur initiale.

*Or, Argent, Fer.* — Ces trois métaux n'ont présenté que des variations faibles et par suite douteuses.

*Platine.* — Il se comporte d'une façon inverse des autres métaux : il devient plus positif sous l'action de la lumière.

J'ai opéré sur un bloc massif carré, dont la face supérieure avait été polie. Avant de l'employer, je l'ai frotté légèrement avec une peau de chamois.

La dernière expérience fut faite un mois après les deux autres. Elle donne une variation de même ordre, et la courbe représentative est bien semblable aux deux précédentes. Pour toutes, le retour est très lent; après quatre heures de séjour à l'obscurité, on est encore loin de l'état définitif.

*Fuchsine.* — Enfin j'ai constaté une variation de même forme sur une lame de laiton et une lame de zinc recouvertes de fuchsine [1] qui y avait été déposée par évaporation d'une dissolution alcoolique.

La variation est encore négative et le retour est complet.

Il est intéressant de rencontrer la même action de la

---

[1] Il est à remarquer que la fuchsine ne suit pas la loi des contacts successifs de Volta. Ainsi deux lames, l'une de laiton, l'autre de zinc, recouvertes toutes deux de fuchsine ne présentent pas entre elles une

lumière s'exerçant sur d'autres surfaces que les surfaces métalliques.

Il résulte donc de cette étude partielle que, pour la plupart des métaux, la différence apparente de potentiel au contact est modifiée par l'éclairement d'une façon non définitive, et qu'il y a ensuite retour à l'état primitif.

Ce phénomène ne dépend pas du mode de traitement subi par la surface. Il se produit avec la même grandeur pour une surface récemment décapée et pour une surface ancienne, mais conservée propre.

Enfin, il s'étend à des surfaces non métalliques.

### III. — Étude particulière d'un métal.

29. J'ai rencontré un échantillon de métal qui m'a donné des résultats assez fixes et assez constants pour que je puisse l'employer à l'étude des différents facteurs qui interviennent dans le phénomène observé en gros jusqu'ici.

Parmi ces facteurs figurent la durée de l'éclairement, la nature de la lumière, l'incidence des rayons, la nature et la pression du gaz qui entoure la lame éclairée.

Cette lame, sur laquelle ont porté les expériences de ce Chapitre et du suivant, était un miroir d'héliostat, en métal des miroirs, d'un beau poli.

Elle fut simplement frottée avec une peau de chamois pour lui donner tout son éclat.

Je citerai d'abord plusieurs expériences faites au début de cet ensemble de mesures pour montrer la fixité des résultats et la confiance qu'on peut y accorder.

La lame étudiée est toujours comparée à une même lame de laiton, ancienne, et par suite variant peu. Elle est négative par rapport au laiton.

---

différence nulle, comme cela aurait lieu si la fuchsine se comportait comme un métal en couche mince. La différence s'élève à $0^{volt},75$. Ce cas est à rapprocher de celui du sélénium étudié par M. Righi.

SÉRIES.

| 1. | | 2. | | 3. | | 4. | | 5. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| h m 2.31 | fin de l'éclairement. | h m 10.00 | fin de l'éclairement. | h m 9.30 | fin de l'éclairement. | h m 2.41 | fin de l'éclairement. | h m 5. 7 | fin de l'éclairement. |
| | volt | | volt | | volt | | volt | | volt |
| 2.32,5 | —0,320 | 10. 1,5 | —0,315 | 9.31,5 | —0,307 | 2.43 | —0,316 | 5. 8,5 | —0,335 |
| 38 | —0,297 | 2,5 | —0,307 | 32,5 | —0,301 | 43,5 | —0,311 | 9,5 | —0,334 |
| 39 | —0,296 | 3,5 | —0,306 | 33 | —0,299 | 44 | —0,308 | 10 | —0,333 |
| 40 | —0,295 | 4,5 | —0,299 | 33,5 | —0,296 | 45 | —0,304 | 11 | —0,330 |
| 41,5 | —0,292 | 6 | —0,293 | 34 | —0,294 | 46 | —0,301 | 12 | —0,328 |
| 43 | —0,290 | 7 | —0,291 | 35,5 | —0,291 | 47 | —0,300 | 13 | —0,322 |
| 45 | —0,287 | 7,5 | —0,290 | 36,5 | —0,288 | 47,5 | —0,296 | 14,5 | —0,318 |
| 46 | —0,286 | 8,5 | —0,287 | 37,5 | —0,286 | 48 | —0,294 | 15 | —0,315 |
| 3. 2 | —0,276 | 9,5 | —0,284 | 38,5 | —0,283 | 49 | —0,292 | 17 | —0,312 |
| 3.15 | —0,270 | 10,5 | —0,282 | 40 | —0,280 | 50 | —0,290 | 18 | —0,310 |
| 3.30 | —0,268 | 11,3 | —0,281 | 41 | —0,280 | 50,5 | —0,288 | 20 | —0,306 |
| Lendemain matin 9h | —0,208 | 12,5 | —0,279 | 43 | —0,276 | 51,5 | —0,287 | 22 | —0,304 |
| | | 14 | —0,276 | 44 | —0,275 | 52,5 | —0,286 | 23 | —0,303 |
| | | 16,5 | —0,275 | 45 | —0,274 | 53,5 | —0,284 | 25 | —0,300 |
| | | 18 | —0,272 | 46,5 | —0,273 | 54,5 | —0,282 | 27 | —0,296 |
| | | 22 | —0,271 | 48,5 | —0,271 | 56 | —0,279 | 30 | —0,295 |
| | | 23 | —0,268 | 49,5 | —0,269 | 57,5 | —0,279 | 35 | —0,290 |
| | | 26,5 | —0,265 | 58,5 | —0,263 | 3. 1 | —0,274 | Lendemain matin | —0,212 |
| | | 29 | —0,263 | 10.15 | —0,253 | 3.12 | —0,264 | | |
| | | 37 | —0,257 | 1.40 | —0,218 | 3.17 | —0,258 | | |
| | | 55 | —0,249 | | | 3.50 | —0,244 | | |
| | | 11.48 | —0,238 | | | 4. 5 | —0,240 | | |
| | | 12. 5 | —0,234 | | | | | | |
| | | 1.50 | —0,223 | | | | | | |
| | | 3.30 | —0,219 | | | | | | |
| | | Lendemain matin 9h | —0,199 | | | | | | |

1. Après avoir été nettoyée, la lame varie assez vite, en devenant plus positive. Son potentiel vaut $-0^{volt},270$. On expose alors le miroir pendant dix minutes à un beau soleil, de $2^h 21^m$ à $2^h 31^m$. Il fournit ensuite, revenu à l'obscurité, la première série de mesures. Celle-ci est bien régulière. Les points manquent un peu au début, parce que c'est la première fois que j'expérimente sur cette lame et que je ne suis pas prévenu des valeurs probables.

Néanmoins, comme le retour est lent (et c'est là une excellente condition, car elle supprime une grande partie de l'incertitude qui pèse sur la valeur initiale obtenue par extrapolation et, par suite, toujours un peu arbitraire) le potentiel initial est bien déterminé; il est égal à $-0^{volt},330$.

Ce retour dure longtemps; on dépasse la valeur antérieure à l'éclairement; c'est la suite de la variation propre de la lame, consécutive au nettoyage qu'elle a subi.

2. Le lendemain, nouvelle exposition à la lumière pendant vingt minutes. Il y a d'abord du soleil, puis des nuages. La lame est retirée à $10^h$ et donne les nombres de la série 2. Celle-ci est encore très régulière; les points se placent bien sur une courbe qui définit la valeur initiale, $-0^{volt},328$, bien voisine de la précédente. Le retour est encore long.

3. Le jour suivant, la différence de potentiel vaut $-0^{volt},199$. J'expose le miroir pendant vingt-sept minutes à la lumière diffusée par les nuages; je le retire à $9^h 30^m$ et je fais les mesures de la série 3. Cette fois la valeur initiale est $-0^{volt},318$, un peu plus faible que les précédentes.

4. Le même jour, une autre exposition à la lumière du ciel dure dix-sept minutes, de $2^h 24^m$ à $2^h 41^m$. Les résultats sont donnés par la série 4. La courbe est toujours régulière et donne $-0^{volt},333$ pour la valeur à la fin de l'éclairement.

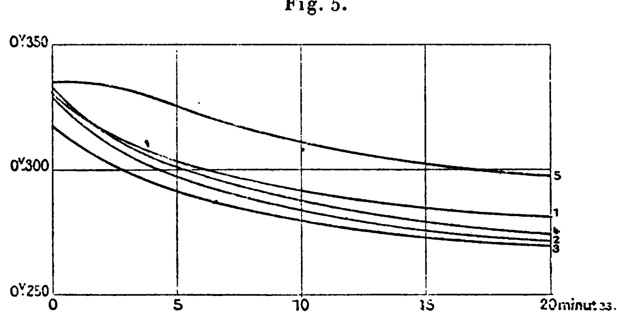
5. Enfin, une cinquième expérience est faite en laissant

la lame cinquante-quatre minutes à la lumière du ciel, encore nuageux, de $4^h 13^m$ à $5^h 7^m$. L'ensemble des mesures est donné par la série 5. Cette fois l'allure de la courbe est un peu différente. Au lieu de faire un angle assez aigu avec l'axe des potentiels, elle lui est d'abord presque normale, puis elle s'infléchit et devient ensuite parallèle aux courbes des expériences précédentes. Autrement dit, le retour, au lieu d'être d'abord aussi rapide qu'après quelques minutes d'éclairement, est lent aux premiers instants de mise à l'obscurité, puis s'accélère et enfin se ralentit comme à l'ordinaire.

Néanmoins, la valeur initiale, qui est alors très bien définie, est $-0^{volt},336$; elle est donc la même qu'avec des temps d'éclairement plus courts.

L'ensemble de ces cinq expériences est représenté par le graphique ci-joint qui résume les variations pendant les vingt premières minutes. Les divisions valent $0^{volt},050$ en ordonnée et cinq minutes en abscisse (*fig.* 5).

Fig. 5.




Sauf la dernière, toutes ces courbes ont la même forme et sont parallèles. La cinquième montre bien la variation de rapidité du retour vers l'état antérieur à l'éclairement.

Quatre d'entre elles ont sensiblement la même ordonnée à l'origine, et l'autre, la courbe 3, a son premier point à peu de distance de ceux des premières.

En résumé la différence de potentiel

| | volt |
|---|---|
| Après dix minutes d'exposition au soleil est .......... | —0,330 |
| Après vingt minutes d'exposition au soleil et aux nuages. | —0,328 |
| Après vingt-sept minutes d'exposition aux nuages .... | —0,318 |
| Après dix-sept minutes d'exposition aux nuages..... | —0,333 |
| Après cinquante-quatre minutes d'exposition aux nuages. | —0,336 |

tandis qu'après un long séjour de la lame à l'obscurité, la différence vaut environ — $0^{volt}$, 200.

Les faibles écarts qui existent entre ces valeurs et qui peuvent être dus à des causes accessoires, telles qu'une variation propre de la lame étudiée ou de la lame témoin, telles que les variations de température sous l'action calorifique des rayons solaires, etc., doivent être considérés comme négligeables, et permettent d'affirmer qu'il y a un potentiel défini à la lumière, comme il y en a un à l'obscurité, leur différence étant à peu près $0^{volt}$, 130.

La dernière expérience montre de plus que si la durée de l'éclairement est un peu longue, la modification, sans être plus considérable, est plus stable, puisque le retour se fait plus lentement et d'une façon moins précipitée.

*Il semble bien qu'il y a une nouvelle différence de potentiel définie, quand le métal est éclairé; sa valeur est indépendante de la durée d'exposition, si celle-ci est supérieure à quelques minutes. Le nouvel état de la surface acquiert de la stabilité si cette durée est prolongée. De plus, la lumière du ciel seule est aussi active que lorsqu'elle est unie à celle du soleil.*

30. *Influence de la durée d'éclairement.* — Les expériences précédentes renseignent sur l'état permanent, mais n'apprennent rien sur la manière dont il s'établit, pendant les premiers instants de l'action de la lumière.

L'étude de ce point n'offre aucune difficulté.

Présentant à l'obscurité une différence de — $0^{volt}$,210, le miroir est soumis pendant deux minutes à l'action des

rayons solaires; j'ai bien soin qu'aucune trace de lumière ne tombe sur la lame pendant le transport [1].

Je fais ensuite les mesures suivantes, en comptant le temps à partir de la fin de l'éclairement :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1,5....... | — 0,300 | 11,5...... | — 0,263 |
| 2......... | — 0,298 | 12,5...... | — 0.264 |
| 3......... | — 0,284 | 13,5...... | — 0,259 |
| 3,5....... | — 0,283 | 15........ | — 0,258 |
| 4,5....... | — 0,281 | 16........ | — 0,257 |
| 5......... | — 0,277 | 17........ | — 0,253 |
| 6......... | — 0,273 | 18........ | — 0,252 |
| 7,3....... | — 0,270 | 27........ | — 0,248 |
| 8......... | — 0,271 | 45........ | — 0,232 |
| 9,5....... | — 0,269 | $4^{h}$.25........ | — 0,216 |

La courbe est un peu irrégulière; le potentiel initial semble voisin de — $0^{volt}$,310, avec une erreur possible de $0^{volt}$,005.

Le même jour, dans l'après-midi, après ce retour assez complet, j'expose encore le miroir au soleil, très beau, pendant trente secondes. J'ai ensuite la série de mesures :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1,5....... | — 0,266 | 9........ | — 0,244 |
| 2,5....... | — 0,264 | 12........ | — 0,242 |
| 3......... | — 0,261 | 13....... | — 0,241 |
| 4,5....... | — 0,256 | 14........ | — 0,240 |
| 7......... | — 0,251 | 17........ | — 0,239 |
| 8,5....... | — 0,245 | 24........ | — 0,236 |

donnant pour valeur initiale — $0^{volt}$,273.

Trois jours après, à l'obscurité, la différence s'est fixée à — $0^{volt}$, 196.

J'éclaire alors le miroir, pendant quinze secondes seulement, en le mettant au soleil, qui est très beau. J'ai

(1) Pour les précautions à prendre, *voir* un peu plus loin § 31.

ensuite les nombres suivants :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1,5...... | — 0,245 | 7,5...... | — 0,221 |
| 2,5...... | — 0,240 | 11........ | — 0,220 |
| 4......... | — 0,233 | 18,5...... | — 0,217 |
| 5,5...... | — 0,228 | 31,5...... | — 0,214 |
| 6,2...... | — 0,226 | | |

La valeur initiale est bien déterminée; elle est égale à — $0^{volt}$,252.

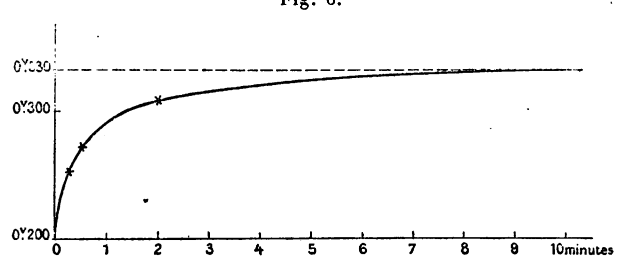
En résumé on obtient les valeurs suivantes :

| | volt |
|---|---|
| A l'obscurité ...................... | — 0,200 |
| Après 15 secondes d'éclairement .... | — 0,252 |
| Après 30 » ................ | — 0,273 |
| Après 2 minutes .................. | — 0,310 |
| Après 10 » et plus ........... | — 0,330 |

*L'action de la lumière n'est donc pas instantanée.* On peut la représenter en fonction du temps par une courbe (*fig.* 6).

Il y a une variation extrêmement rapide au début de

Fig. 6.




l'éclairement, puis elle se ralentit et atteint lentement la valeur limite. En quinze secondes, se produit près de la moitié de la variation totale, et en deux minutes celle-ci est presque entièrement acquise.

Cela ne s'applique naturellement qu'au cas de la lumière directe du soleil. Pour celui de la lumière diffusée par les nuages, la vitesse est probablement moins

considérable, comme semble l'indiquer une expérience qui a duré une minute et dans laquelle la valeur obtenue n'a été que $-0^{volt},263$.

### IV. — Influence de la longueur d'onde des radiations.

31. Pour étudier l'action des différentes radiations, il n'y a pas à songer à décomposer par un prisme ou un réseau un faisceau de lumière blanche afin d'avoir une radiation à peu près unique : on manquerait d'intensité pour couvrir une surface de $40^{cq}$ à $50^{cq}$ au moins. On est donc réduit à employer différents écrans, verres incolores ou colorés ou à prendre des sources de lumière variées.

Quand je voulais faire agir certains rayons, ceux qui avaient traversé un verre rouge, par exemple, je disposais d'abord ce verre au soleil, normalement aux rayons. D'autre part, je retirais la lame de l'appareil de mesure, avec toutes les précautions nécessaires, évitant d'y toucher avec les doigts, et je la mettais dans une boîte de carton. Tout cela se faisait rapidement dans une chambre peu éclairée. Je portais la boîte sous le verre rouge et j'enlevais le couvercle en le faisant glisser; je plaçais les bords de la boîte tout contre le verre pour éviter que des rayons venant du ciel pussent tomber sur la lame sans avoir traversé le verre, ce qui était à craindre lorsque celui-ci n'était pas très grand. Après l'éclairement de durée voulue, je faisais glisser le couvercle et emportais la boîte près de l'appareil de mesure dans lequel je replaçais la lame. Tout étant réglé, il s'écoulait une minute ou une minute et demie entre le moment où j'avais fermé la boîte et celui où je pouvais faire la première mesure.

32. J'ai d'abord pris les rayons *rouges* en filtrant tout l'ensemble des rayons solaires à travers un verre rouge, au sous-oxyde de cuivre, bien monochromatique, très peu

absorbant pour le rouge et ne laissant pas passer de jaune.

Dans une première expérience, après vingt-trois minutes d'exposition sous le verre rouge, mais le ciel étant assez couvert, le potentiel passe de — $0^{volt}$,218 à — $0^{volt}$,220. (C'est toujours le miroir métallique qui est en usage.)

La variation est insignifiante.

Une seconde expérience dure trente-quatre minutes, le soleil étant très beau. Le potentiel varie de — $0^{volt}$,201 à — $0^{volt}$,210, variation très faible. D'ailleurs, après cette longue exposition, la lame est un peu chaude, et de là peut provenir une partie du changement [1].

Ainsi les rayons rouges ont une action très faible, peut-être même négligeable.

J'emploie ensuite un verre *jaune*, qui laisse passer tout le rouge, est un peu absorbant pour le jaune et l'est tout à fait pour les rayons au delà des raies *b* et surtout de la raie F.

L'éclairement dure neuf minutes; le ciel est d'abord couvert, puis le soleil se montre très beau. Le potentiel varie de — $0^{volt}$,196 à — $0^{volt}$,212. La variation est encore très faible ($0^{volt}$,016), mais cependant un peu supérieure à celle qui est due aux rayons rouges.

Les rayons jaunes ont donc une action très peu énergique.

Je prends maintenant un verre *vert* assez peu monochromatique. Il arrête l'extrême rouge visible et le violet au delà de la raie G. La lame est laissée onze minutes derrière ce verre, à un beau soleil.

Le potentiel avant l'éclairement est — $0^{volt}$,223, le retour d'une expérience précédente n'étant pas tout à fait achevé.

---

(1) Ces expériences prouvent de plus qu'aucune cause notable d'erreur n'intervient et que le phénomène étudié est bien produit par la lumière.

J'ai les résultats suivants bien réguliers :

$10^{h}.10^{m}$ fin de l'éclairement.

| h m | volt | h m | volt |
|---|---|---|---|
| 10.11,5....... | — 0,265 | 10.19,5....... | — 0,253 |
| 12,5....... | — 0,263 | 21,5....... | — 0,252 |
| 13,5....... | — 0,263 | 22,5....... | — 0,251 |
| 16,5....... | — 0,257 | 40......... | — 0,245 |
| 18......... | — 0,255 | 57......... | — 0,241 |

La valeur initiale définie nettement est $-0^{\text{volt}},268$. Cette fois la variation est notable.

Les rayons actifs apparaissent donc dans le vert et le bleu.

Enfin, pour voir le rôle des rayons ultra-violets du spectre solaire, j'interpose une lame de glace, bien pure, dont l'épaisseur est $2^{\text{mm}},8$. Une telle lame absorbe tous les rayons extrêmes du spectre, au delà de la raie S [1] ($\lambda = 0^{\mu},305$).

Le miroir a été laissé sous cette lame de glace pendant treize minutes, le soleil étant beau. J'ai obtenu alors la série suivante, dans laquelle le temps est compté depuis la fin de l'éclairement :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1,5...... | — 0,293 | 9........ | — 0,266 |
| 2,5...... | — 0,286 | 10........ | — 0,265 |
| 3,5...... | — 0,281 | 12,5...... | — 0,262 |
| 4........ | — 0,277 | 16........ | — 0,259 |
| 5........ | — 0,275 | 23........ | — 0,255 |
| 6........ | — 0,272 | 26........ | — 0,253 |
| 7........ | — 0,270 | 49........ | — 0,246 |
| 8........ | — 0,269 | 75........ | — 0,240 |

La courbe est bien régulière, bien semblable à celles que l'on a lors de l'exposition directe, mais toutes les valeurs sont plus faibles. La valeur initiale, bien définie est $-0^{\text{volt}},308$.

Ainsi, il semble que presque tous les rayons actifs traversent cette lame de verre et aussi que les rayons de très

(1) Je m'en suis assuré en photographiant le spectre solaire, à l'aide d'un spectroscope à prismes de quartz, muni d'une petite chambre noire, la lame de verre masquant la moitié de la fente du collimateur.

petite longueur d'onde n'ont qu'une action très faible. De plus, comme cette lame exerce une absorption sensible sans toutefois être totale, sur l'ultra-violet solaire qui s'étend de la raie M à la raie S, et qui est même assez grande vers cette dernière, il en résulte que l'effet produit est encore un effet de saturation par rapport à l'intensité de la lumière, comme il l'est par rapport au temps, puisque l'intensité étant réduite de façon assez considérable, la variation de potentiel l'est beaucoup moins. Cela est encore confirmé par le fait que la lumière du soleil caché par les nuages est aussi active que celle qui n'a subi aucune absorption (¹).

En résumé, on a les résultats suivants :

| | volt |
|---|---|
| A l'obscurité, environ | — 0,200 |
| Sous un verre rouge | — 0,210 |
| Sous un verre jaune | — 0,212 |
| Sous un verre vert | — 0,268 |
| Sous un verre incolore | — 0,308 |
| Sans écran | — 0,330 |

**33.** Cette étude montre tout d'abord que les rayons actifs dans le cas actuel ne sont pas les mêmes que ceux qui provoquent la décharge négative, pour le zinc et l'aluminium. En effet ces derniers ne traversent guère le verre vert et sont absorbés aux deux tiers par la lame de glace transparente. C'est donc l'extrême ultra-violet, à partir de la raie P au plus, qui produit la décharge, la région comprise de T à V étant la plus active, tandis que, pour la modification qui se manifeste par la variation de potentiel, ces mêmes rayons ont peu d'influence.

Il ressort donc des expériences faites jusqu'ici que les

(¹) A ce sujet, j'ai repris l'étude de la vitesse d'établissement de la modification, en rapport avec la durée d'éclairement, lorsque les rayons éclairants ont traversé cette même lame de glace. Après une exposition de quinze secondes, le potentiel s'est élevé à — $0^{volt},237$ et après trente secondes à — $0^{volt},260$. Ces nombres sont plus faibles que ceux qui leur correspondent sans l'emploi de l'écran (— $0^{volt},252$ et — $0^{volt},273$), mais la différence est petite et du même ordre que celle des valeurs finales — $0^{volt},308$ et — $0^{volt},330$. La rapidité du passage de l'état d'obscurité à l'état d'éclairement est donc très peu modifiée.

rayons rouges et jaunes agissent très peu, que les verts et les bleus commencent à avoir une action notable et enfin que le maximum d'action doit se placer vers la fin du violet, par symétrie, puisque l'extrémité ultra-violette du spectre est peu active, sa suppression ne modifiant que peu le résultat.

En réalité les choses ne sont pas aussi simples, et en poursuivant cette étude de l'action des différents rayons, j'ai rencontré un résultat fort intéressant.

34. Pour mieux voir l'influence des rayons de très courte longueur d'onde, j'expose le miroir à la lumière d'un arc électrique jaillissant entre des charbons (sans y introduire de métal), le courant ayant une intensité de $12^{amp}$, la lame est à $20^{cm}$ de l'arc. Aucun écran n'est interposé.

Comme je pensais avoir un résultat analogue à celui que j'avais toujours observé, c'est-à-dire une variation négative assez grande, je n'avais pas pris le miroir dans un état bien défini ; une expérience avait été faite peu de temps avant, et le potentiel variait encore. Environ une heure avant l'expérience, il était égal à $-0^{volt},235$ ; pendant cette heure, il s'est certainement un peu rapproché de la valeur normale à l'obscurité.

L'éclairement dure onze minutes. Ensuite, j'ai les nombres suivants :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 3,5...... | — 0,208 | 12........ | — 0,204 |
| 4,5...... | — 0,205 | 20........ | — 0,205 |
| 5,5...... | — 0,204 | 35........ | — 0,208 |
| 7........ | — 0,202 | 43........ | — 0,211 |
| 10........ | — 0,202 | 70........ | — 0,212 |

La lame est devenue plus *positive* qu'elle n'était, et il semble qu'elle est revenue à l'état normal à l'obscurité, dans lequel elle était le matin même, après quatre jours de repos ; une très faible variation se produit ensuite.

Je recommence alors à éclairer dans les mêmes conditions pendant sept minutes. Le potentiel avant l'éclairement est $-0^{volt},212$.

J'ai ensuite :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1,5..... | — 0,205 | 16............. | — 0,206 |
| 3,5..... | — 0,204 | 35............. | — 0,209 |
| 6....... | — 0,204 | 50............. | — 0,209 |
| 7....... | — 0,203 | lendemain matin. | — 0,210 |
| 10....... | — 0,205 | | |

La lame est devenue un peu plus positive ; la variation continue encore un peu après la fin de l'éclairement et le potentiel revient lentement à sa valeur antérieure.

Le résultat est le même que dans l'expérience précédente.

35. Que faut-il en conclure? Il est évident que la lumière de l'arc a un effet insignifiant. Cela ne peut provenir du manque d'intensité, mais bien de la composition de cette lumière, qui est différente de celle du soleil. L'arc est en effet beaucoup plus riche en rayons de très petite longueur d'onde, et son spectre s'étend plus loin que celui du soleil.

*C'est donc que ces rayons agissent en sens inverse des rayons visibles*, rendant la surface plus positive, et qu'il y a alors une sorte de compensation.

Pour s'en assurer, il n'y a qu'à faire absorber ces rayons ultra-violets par une lame de verre. Je refais donc la même expérience : éclairer le miroir par l'arc, pendant sept minutes, mais en plaçant entre eux, près du miroir et normalement aux rayons, la lame de glace qui m'a déjà servi, dont l'épaisseur est $2^{mm},8$.

Cette expérience ayant lieu assez longtemps après les précédentes, le potentiel avant l'éclairement est un peu plus faible, $-0^{volt},186$, par suite d'une variation lente du miroir ou de la lame de comparaison.

J'ai alors la série suivante :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1........ | — 0,257 | 8........ | — 0,234 |
| 1,5...... | — 0,252 | 9,5...... | — 0,231 |
| 2,5...... | — 0,248 | 11........ | — 0,230 |
| 3,5...... | — 0,244 | 12,2...... | — 0,225 |
| 4,2...... | — 0,241 | 13,5...... | — 0,228 |
| 5........ | — 0,240 | 17........ | — 0,226 |
| 6........ | — 0,237 | | |

La courbe est bien régulière et donne $-0^{volt},264$ comme valeur à l'origne. Cette valeur est plus faible qu'au soleil, ce qui peut être attribué à la valeur antérieure plus faible aussi et surtout à la différence d'intensité et de nature de la lumière.

Mais ce qui est important, c'est que la variation est *négative*, comme avec le soleil. C'étaient donc bien les rayons extrêmes qui neutralisaient l'action négative des autres.

Pour m'en assurer mieux encore, à ce moment où le retour n'est pas fini, j'expose le miroir pendant une minute seulement à l'arc direct, sans verre interposé, de la minute 18 à la minute 19, le temps étant compté à la suite de l'autre expérience. J'ai ensuite :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 21,5...... | −0,182 | 34........ | −0,190 |
| 22........ | −0,183 | 47........ | −0,193 |
| 25........ | −0,187 | 75........ | −0,196 |
| 26........ | −0,189 | | |

Ce qui donne environ $-0^{volt},178$ pour la fin de l'éclairement. Ainsi, cette seule minute d'exposition à la lumière directe de l'arc a suffi pour détruire complètement le reste de la variation précédente, et même pour que l'état primitif fût dépassé dans le sens positif. La lame revient ensuite vers son état stable par une variation négative lente.

Il est donc bien établi que les rayons de l'extrême ultra-violet ont une action opposée à celle des rayons de plus grande longueur d'onde. S'ils agissent ensemble, il y a compensation. Il semble même que les rayons ultra-violets l'emportent un peu; si on les supprime, ceux qui restent donnent la variation négative.

**36.** Aux débuts de ces recherches, ayant voulu employer l'arc électrique, j'avais eu quelquefois le même effet, quant au sens, qu'avec le soleil, et d'autres fois un effet de sens opposé, en particulier avec le zinc. Cette discordance m'avait embarrassé et conduit à éliminer l'arc. Les conditions expérimentales étaient d'ailleurs moins bien établies qu'elles le furent depuis, et c'était à un

mauvais emploi de l'arc que j'avais attribué ce que je croyais être des mesures mal faites.

Je reprends une lame de zinc, conservée à l'obscurité (celle-là même que j'ai citée à propos du zinc). Elle est parfaitement brillante. Comparée à une lame de laiton, elle présente une différence de $0^{volt},612$, le zinc étant positif.

Un premier éclairement, la lame étant derrière un verre rouge, donne une variation négative très faible ($0^{volt},014$). Les rayons rouges sont donc aussi très peu actifs pour le zinc.

J'expose ensuite la lame pendant dix minutes, derrière la glace déjà employée, à la lumière du soleil, qui est un peu voilé. Après l'avoir retirée, j'ai la série suivante :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1,5...... | + 0,554 | 8,5...... | + 0,583 |
| 2,5...... | + 0,561 | 10........ | + 0,584 |
| 3,3...... | + 0,566 | 13........ | + 0,588 |
| 4........ | + 0,569 | 16........ | + 0,590 |
| 5........ | + 0,575 | 23........ | + 0,594 |
| 6........ | + 0,576 | 31........ | + 0,598 |
| 7........ | + 0,579 | 120........ | + 0,604 |
| 7,5...... | + 0,580 | lendemain. | + 0,609 |

La courbe est régulière et donne $0^{volt},542$ pour valeur initiale au retour à l'obscurité. C'est donc une variation négative de $0^{volt},070$.

Le jour suivant, j'expose de nouveau la lame pendant dix minutes au soleil, qui est encore un peu voilé par les nuages, mais je n'interpose aucun écran. J'ai ensuite :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1,5...... | + 0,564 | 9,5...... | + 0,587 |
| 2,5...... | + 0,569 | 11,5...... | + 0,588 |
| 3,5...... | + 0,572 | 12,5...... | + 0,589 |
| 4,2...... | + 0,577 | 17........ | + 0,591 |
| 5........ | + 0,579 | 23........ | + 0,594 |
| 6........ | + 0,580 | 30........ | + 0,596 |
| 7,5...... | + 0,584 | 45........ | + 0,597 |
| 8,5...... | + 0,586 | | |

Ce qui donne $0^{volt},553$ comme potentiel au retour à

l'obscurité; il y a donc eu variation négative de $0^{volt},056$ (c'est la deuxième expérience citée pour le zinc § 28).

Je fais remarquer que la variation observée lorsque la lame de verre est interposée est un peu plus grande que sans écran.

J'éclaire ensuite la lame de zinc avec l'arc électrique entre charbons, l'intensité du courant étant $15^{amp}$ et la distance de la lame à la source $17^{cm}$. Aucun écran n'est interposé. L'éclairement dure huit minutes. Puis j'ai les mesures suivantes :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1,5....... | + 0,686 | 15....... | + 0,657 |
| 4......... | + 0,677 | 25....... | + 0,650 |
| 5......... | + 0,673 | 65....... | + 0,635 |
| 8......... | + 0,669 | $3^{h}$,40.... | + 0,618 |
| 10......... | + 0,665 | lendemain | + 0,611 |

Cette fois *la variation est positive*. La valeur initiale au retour à l'obscurité étant $0^{volt},690$, la variation s'élève à + $0^{volt},080$.

C'est donc que les rayons de très petite longueur d'onde agissent sur le zinc en sens inverse des autres, que leur action est prépondérante et que c'est elle qui donne son signe à la variation produite par l'ensemble de tous les rayons.

Il est à remarquer que l'allure de la courbe de retour dans le cas de l'arc est différente de celle que l'on observe avec le soleil; il n'y a d'ailleurs là rien de bien surprenant.

Le lendemain, la différence de potentiel ayant repris sa valeur fixe $0^{volt},611$, j'éclaire encore directement le zinc par l'arc, dans les mêmes conditions, sans écran, mais seulement pendant une minute. J'ai alors :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 3,2....... | + 0,668 | 15....... | + 0,646 |
| 4,2....... | + 0,663 | 20....... | + 0,641 |
| 5,2....... | + 0,662 | 29....... | + 0,635 |
| 6,2....... | + 0,660 | 38....... | + 0,630 |
| 7,2....... | + 0,656 | 46....... | + 0,626 |
| 11......... | + 0,651 | lendemain | + 0,606 |

La courbe est toute semblable à celle de l'expérience précédente, bien parallèle, mais tous les nombres sont plus faibles. La valeur initiale est $0^{volt},680$, donnant une variation positive de $0^{volt},070$. Ainsi, dans ce cas encore, la plus grande partie de la variation est acquise après une minute d'éclairement.

Enfin je fais une dernière expérience, en exposant cette même lame de zinc à la lumière de l'arc, qui cette fois a traversé la lame de verre, pour y abandonner ses rayons les plus réfrangibles.

L'éclairement dure six minutes et demie, toutes les autres conditions restant les mêmes. Le potentiel antérieur était $0^{volt},606$; il prend ensuite les valeurs:

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1.......... | + 0,581 | 5.......... | 0,587 |
| 2.......... | + 0,582 | 6.......... | 0,589 |
| 3,5........ | + 0,583 | 6,5........ | 0,591 |
| 4.......... | + 0,584 | 7,5........ | 0,594 |

Cette fois la variation est négative, la valeur initiale est $0^{volt},580$. Cette variation est plus faible qu'au soleil, même en employant la lame de verre. Celle-ci laisse bien passer les mêmes rayons, mais, comme pour une radiation ultra-violette déterminée, l'arc est plus intense que le soleil, la lumière transmise dans les deux cas n'a pas la même composition quantitative et, dans le premier, est encore relativement riche en rayons très réfrangibles ; par suite leur action inverse se fait encore sentir, bien qu'elle soit insuffisante pour entraîner le signe de la variation.

D'ailleurs, même dans le spectre solaire, il y a déjà de ces rayons d'action inverse, puisque, par l'interposition de la lame de verre, il y a eu une variation plus grande que par l'éclairement direct; c'est donc que la glace a intercepté un peu de ces rayons positifs.

J'ai fait encore une longue série d'expériences comparatives sur une lame de zinc (électrolytique) en prenant comme source le soleil, l'arc entre charbons et l'arc comprenant du zinc ou de l'aluminium.

Toutes les fois que le soleil agit, la variation est néga-

tive. Elle l'est encore, mais plus faiblement, quand les rayons venant de l'arc traversent une lame de verre, tandis qu'elle est positive si aucun milieu n'est interposé. A travers une lame de quartz les rayons de l'arc (sans métal) sont affaiblis, mais agissent toujours dans le sens positif. En introduisant du zinc ou de l'aluminium dans l'arc, la richesse en rayons très réfrangibles est telle que l'absorption qu'ils subissent à travers une lame de quartz ou de fluorine est insuffisante pour diminuer leur action qui reste positive et très considérable ($0^{volt}$,140), malgré une faible durée d'éclairement (de une à deux minutes). Cette action est d'ailleurs la même que les rayons proviennent de l'aluminium ou du zinc; il n'y a donc pas d'action particulière exercée sur un métal par les radiations qu'il émet.

J'ajoute que l'emploi d'une lame de quartz ou de fluorine, encadrée dans un grand écran, élimine toute action des fumées de l'arc, très abondantes quand on y introduit un métal. D'ailleurs, le seul fait qu'en substituant du verre au quartz dans le même dispositif expérimental on provoque le changement de signe de la variation de potentiel, montre sans doute possible que ce changement est bien dû à ce que les rayons de très petite longueur d'onde agissent en sens inverse des autres.

37. En résumé, pour le zinc comme pour le métal des miroirs, toutes les radiations n'agissent pas de la même manière. Les rayons peu réfrangibles (rouges, jaunes) ont une action très faible, elle croît pour les rayons verts, bleus, violets; passe par un maximum, puis décroît. Il y a une certaine *radiation neutre*, au delà de laquelle l'action reparaît, mais en sens inverse, la variation étant positive. Pour le zinc, ces derniers rayons semblent avoir une action plus grande, ou mieux, ils paraissent s'étendre davantage vers le rouge que pour le métal des miroirs.

En d'autres termes, pour ces deux métaux, il y a une *longueur d'onde d'inversion*, qui sépare le spectre en deux parties, dont les actions sont de sens contraire.

Il est difficile de déterminer avec précision cette longueur d'onde; il faudrait pouvoir isoler des faisceaux suffisamment homogènes et assez intenses, et les étudier séparément.

Néanmoins on peut avoir une idée de sa valeur. La lame de verre qui a servi à arrêter les rayons les plus réfrangibles les absorbe depuis la longueur d'onde $0^{\mu},305$ environ; d'autre part la limite du spectre produit par l'arc entre charbons s'étend vers $0^{\mu},210$; pour le spectre solaire, c'est $0^{\mu},295$.

Pour le zinc, les rayons contenus entre $0^{\mu},295$ et $0^{\mu},305$ ont une action positive, puisque la variation négative est un peu plus forte au soleil, lorsque la lame est interposée; de plus cette même lame laisse encore passer des rayons positifs du spectre de l'arc (§ 36). La longueur d'onde d'inversion est donc un peu supérieure à $0^{\mu},305$. Il faut aussi remarquer que la quantité d'énergie rayonnée étant beaucoup plus faible de $0^{\mu},300$ à $0^{\mu},210$ que dans la portion moins réfrangible du spectre, et l'action de la première partie l'emportant, c'est qu'à intensité égale les rayons positifs sont beaucoup plus actifs que les autres.

Pour le métal des miroirs, la lame affaiblit un peu l'action du soleil, c'est donc que la radiation neutre est un peu au delà de la fin du spectre solaire, de longueur d'onde inférieure à $0^{\mu},295$.

Il faudrait faire une assez longue série d'expériences avec des écrans différemment absorbants pour préciser ces valeurs, ce qui est d'ailleurs d'assez peu d'importance.

38. J'ai dit que le platine, à l'encontre des autres métaux, devenait positif sous l'action de l'éclairement du soleil; il se comporte comme le zinc éclairé par l'arc électrique. Cela tient peut-être à ce que la longueur d'onde d'inversion est très grande, que la plupart des rayons solaires ont une longueur d'onde plus petite et qu'ils déterminent alors l'action dans le sens positif.

J'ai essayé de vérifier cette hypothèse. J'ai repris le même bloc de platine; après une exposition de neuf

minutes au soleil, sous la lame de verre, j'ai obtenu absolument la même variation positive, $0^{volt},110$, et la même courbe au retour que lors des expériences antérieures que j'ai citées, et dans lesquelles le soleil avait agi directement.

Avec l'arc électrique, sans écran, j'ai encore constaté une variation positive, mais plus faible ($0^{volt},050$). L'éclairement, il est vrai, n'avait duré que trois minutes.

Au soleil, mais avec interposition d'un verre vert qui arrête l'extrême rouge et le violet, la variation a encore été positive, mais beaucoup diminuée, $0^{volt},014$.

Enfin, avec un verre rouge, je n'ai constaté que des variations insignifiantes et d'ailleurs un peu discordantes. Il n'y a là rien d'étonnant, car les faibles causes d'erreur ou de trouble, dues par exemple à la variation de température, prennent alors une importance exagérée.

Pour le platine, s'il y a réellement une longueur d'onde d'inversion, telle que les rayons moins réfrangibles agissent négativement, elle est trop grande et l'action à son voisinage est trop faible pour qu'on puisse l'obtenir avec certitude.

Ce phénomène remarquable de l'inversion ne semble pas être général, certains métaux ne le présentent pas.

Ainsi le cuivre (c'est la lame même qui a servi aux expériences citées plus haut, à propos du cuivre) a été éclairé par l'arc direct. La variation a été négative, comme au soleil et même plus grande. C'est donc que les rayons compris de $0^{\mu},295$ à $0^{\mu},210$ ont encore une action négative. S'il y a inversion, la longueur d'onde correspondante est très petite et au delà de ces limites.

L'aluminium, qui par beaucoup de propriétés est voisin du zinc, et le magnésium n'ont pas non plus présenté l'inversion.

39. *Étude de quelques points particuliers.* — J'ai utilisé une lame de cuivre (¹) qui donnait des variations très régulières pour examiner quelques points particuliers.

(¹) Pour l'histoire de cette lame, se reporter à la Note placée à la fin de ce travail.

Pour voir quelle est l'influence de l'ensemble du ciel, lors de l'éclairement direct par le soleil, je place la lame dans une chambre obscure et je fais tomber sur elle un faisceau de rayons solaires, réfléchis par un miroir métallique disposé à l'extérieur d'une fenêtre. L'incidence est normale, l'éclairement dure dix minutes. Après retour à l'obscurité dans l'appareil de mesure j'ai une suite de valeurs de la différence de potentiel tout à fait semblable aux séries obtenues précédemment : elle donne — $0^{volt},270$ pour la valeur à la fin de l'éclairement (la variation s'élevant à $0^{volt},160$), alors qu'on avait — $0^{volt},275$ dans les expériences où la lumière du ciel intervenait. La différence est insignifiante.

Ce résultat montre encore qu'on a bien une sorte de saturation par rapport à l'intensité lumineuse.

J'ai employé ce même arrangement pour étudier l'influence de l'incidence des rayons lumineux. J'ai placé la lame sur le trajet du faisceau réfléchi, mais en l'inclinant de façon à avoir une incidence d'environ 75°. Après retour à l'obscurité la suite des mesures donne — $0^{volt},256$ pour le potentiel de la lame éclairée.

L'incidence n'a donc qu'une faible influence, puisqu'en la faisant varier de 0° à 75°, la variation de la différence de potentiel ne subit qu'une diminution de $0^{volt},014$. Comme en même temps l'éclairement de la lame est devenu quatre fois plus petit qu'à l'incidence normale, cette grande variation peut être la cause de l'écart observé.

Enfin, utilisant toujours la régularité de la lame actuelle, j'ai voulu voir si les rayons rouges, qui par eux-mêmes n'ont qu'une très faible action, ne détruisaient pas celle des rayons plus actifs. En faisant agir les rayons rouges seuls après l'ensemble de toutes les radiations solaires, y aurait-il un retour plus rapide qu'à l'obscurité ? Ce serait là une analogie de plus avec quelques actions photographiques.

Il n'en est rien. Après sept minutes d'éclairement par un beau soleil, je glisse un verre rouge devant la lame.

Vingt minutes après, je reporte la lame dans l'appareil de mesure. Je trouve alors — $0^{volt},175$ pour la différence de potentiel à la fin de ces vingt minutes, ce qui est très sensiblement la valeur trouvée après vingt minutes de séjour à l'obscurité (elle varie de — $0^{volt},170$ à — $0^{volt},180$).

Ainsi les rayons rouges ne détruisent pas l'action des autres rayons et ne la prolongent pas non plus. Ils sont tout à fait inactifs.

40. J'ai voulu voir si on ne pouvait expliquer l'action de la lumière de la façon suivante. Les radiations agissant, à la surface du métal, sur l'air, la vapeur d'eau, créeraient quelques composés, eau oxygénée, ozone, vapeurs nitreuses; ceux-ci attaqueraient chimiquement la surface, d'où la variation observée. Bien que cette idée fût en opposition avec le caractère essentiel de la variation de ne pas être permanente, car ces corps donneraient vraisemblablement des produits stables, et aussi avec l'inversion observée dans le cas de certaines radiations, j'ai étudié directement l'action de quelques-uns de ces composés sur quelques métaux.

*a. Eau oxygénée.* — Le miroir métallique, exposé dix minutes aux vapeurs d'eau oxygénée à 7 ou 8 volumes, subit une variation négative assez faible ($0^{volt},025$) mais sans retour à l'état antérieur. Une exposition de trente minutes donne une variation plus grande toujours négative ($0^{volt},060$); il y a ensuite un petit retour, mais il subsiste une différence notable ($0^{volt},040$) avec la valeur primitive. Ce retour peut d'ailleurs être attribué à une légère action des vapeurs d'eau oxygénée sur la lame de comparaison.

*b. Vapeurs nitreuses.* — Ce même miroir, exposé dix minutes aux vapeurs provenant d'une dissolution très diluée d'acide azotique, subit une variation négative ($0^{volt},070$) qui persiste. Examiné ensuite il est légèrement terni sur la partie qui a subi l'action des vapeurs acides et, vis-à-vis de lui, la lame de comparaison, en laiton, s'est aussi altérée. L'effet total est donc assez complexe.

Une lame de zinc, exposée dix minutes aux mêmes vapeurs d'acide azotique, subit une variation négative, $0^{volt},100$ environ. Mais cette variation continue ensuite après que la lame a été replacée dans l'appareil de mesure, pendant à peu près deux heures. La courbe représentant les valeurs successives de la différence de potentiel, en fonction du temps, prolongée pendant les dix minutes d'exposition, passe par la valeur antérieure à cette exposition. C'est donc bien l'action de l'acide déposé sur le métal qui se poursuit. On arrive ainsi à une valeur définitive qui se maintient fixe pendant plusieurs jours, et qui diffère de la valeur primitive d'environ $0^{volt},200$.

*c*. Enfin, pour l'ozone, je rappelle que M. Schultze-Berge (¹) a montré qu'il rend le platine plus négatif, ce qui est inverse de l'action de la lumière.

En définitive ces expériences directes se joignent aux caractères déjà étudiés pour éliminer une action chimique de composés formés directement par la lumière.

### V. — Influence du milieu ambiant.

**41.** J'ai remplacé successivement l'air par l'oxygène, l'anhydride carbonique et l'hydrogène. Je me suis servi de l'appareil décrit précédemment, § 18.

Dans toute cette série d'expériences, la source de lumière est l'arc électrique. Les lames sont le miroir métallique déjà employé et un disque de laiton. C'est celui-ci qui est mobile et que j'éclaire.

Les premières mesures sont faites dans l'air.

Le laiton est positif par rapport à l'autre métal; la différence est $+0^{volt},069$. Après trois minutes d'éclairement, le potentiel s'abaisse à $-0^{volt},020$ et remonte, d'abord vite, puis lentement, vers sa valeur antérieure. Le jour suivant il y est revenu ($0^{volt},068$). Nouvel éclai-

(¹) SCHULTZE-BERGE, *Wied. Ann.*, t. XII, p. 293; 1881.

rement, mais dont la durée est de cinq minutes; la valeur à la lumière est $-0^{volt},045$, et cinq heures après on retrouve $0^{volt},059$. Cette variation est un peu plus forte que la précédente, peut-être parce que la durée de l'éclairement est plus longue, et d'ailleurs la lame revient moins bien à l'état antérieur.

Cinq jours après, la différence vaut $+0^{volt},052$. Il y a eu variation, mais elle est faible pour ce temps assez long.

42. Je fais alors passer dans l'appareil un courant d'oxygène. Je me sers de l'oxygène qu'on trouve dans le commerce, qui le livre comprimé dans des bouteilles de fer. La principale impureté est l'azote, dont la proportion peut s'élever à 5 pour 100.

L'oxygène passe d'abord dans une dissolution de potasse, qui lui enlève les produits azotés acides qu'il peut contenir et qui attaqueraient les surfaces des lames, puis dans l'acide sulfurique où il se dessèche.

Il pénètre dans la boîte par une tubulure et en sort par une autre, en traversant une couche de mercure, avant de s'échapper dans l'atmosphère. Il chasse ainsi peu à peu l'air devant lui.

Après une demi-heure, la différence de potentiel, partie de la valeur $+0^{volt},052$, s'abaisse à $+0^{volt},042$, après deux heures à $+0^{volt},031$, après trois heures à $+0^{volt},020$. Il y a donc une variation bien marquée ($0^{volt},032$) par suite de la substitution de l'oxygène à l'air.

J'éclaire avec l'arc pendant cinq minutes, c'est d'ailleurs la durée constante de l'éclairement pour toutes les expériences de ce chapitre. La première série de mesures n'est pas très bonne; elle donne environ $-0^{volt},060$ comme valeur initiale. Une deuxième, meilleure, donne $-0^{volt},070$. C'est donc une variation de $0^{volt},090$.

Le jour suivant l'appareil étant resté plein d'oxygène je retrouve $+0^{volt},020$, qui est ainsi la valeur fixe correspondant à ce gaz.

Un nouvel éclairement fait tomber le potentiel à $-0^{volt},073$. La courbe des valeurs successives après re-

tour à l'obscurité reste bien semblable à celle qui représente les séries antérieures, dans l'air et dans l'oxygène. On retrouve bien la même valeur et la même variation — $0^{volt}$,093.

Je chasse l'oxygène par un appel d'air, en me servant d'une trompe à eau; cet air traverse les flacons qui ont servi à purifier l'oxygène (potasse et acide sulfurique). N'ayant pas attendu la fin complète du retour, je pars de la valeur de + $0^{volt}$,009. Après une demi-heure je trouve + $0^{volt}$,030 et après une heure + $0^{volt}$,044. C'est la valeur de la différence du potentiel dans l'air, avant l'introduction de l'oxygène, si l'on tient compte de ce que le retour n'est pas complètement achevé.

**43.** J'opère maintenant avec l'anhydride carbonique. Il est aussi d'origine industrielle et est contenu dans une bouteille, où il est comprimé. Une analyse rapide montre qu'il n'y a que deux centièmes qui ne soient pas absorbés par la potasse; ils sont constitués par de l'air. Pour enlever les produits acides que le gaz carbonique peut contenir, je le fais passer dans un flacon laveur contenant une dissolution de bicarbonate de potasse; puis il se dessèche en traversant de l'acide sulfurique. Après quinze minutes de passage le gaz qui sort de la boîte ne contient plus que 8 pour 100 d'air. Celui-ci sera donc chassé rapidement.

Avant le courant d'anhydride carbonique, la différence de potentiel vaut + $0^{volt}$,044. Une demi-heure après elle vaut + $0^{volt}$,049 et après une heure + $0^{volt}$,052. Par l'action de l'éclairement qui dure cinq minutes, elle s'abaisse jusqu'à — $0^{volt}$,035. Il y a donc eu variation négative de — $0^{volt}$,087. Le jour suivant, on retrouve + $0^{volt}$,058, le gaz carbonique étant resté dans l'appareil. Après un nouvel éclairement on trouve — $0^{volt}$,045, donc une variation de — $0^{volt}$,103. Le potentiel s'élève ensuite à + $0^{volt}$,056.

Ainsi l'anhydride carbonique ne modifie en rien le sens ni la grandeur de la variation.

44. J'emploie enfin l'hydrogène. Il est préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc, dans un appareil à production continue de Deville. Il se purifie en passant dans une dissolution sulfurique, puis dans une dissolution alcaline de permanganate de potasse; il est ensuite desséché par l'acide sulfurique.

Quinze minutes après que le courant d'hydrogène a commencé à passer, le potentiel s'est élevé de + $0^{volt},056$ à $0^{volt},070$; après trente minutes à $0^{volt},072$, après une heure à $0^{volt},075$ et après une heure et demie à + $0^{volt},082$. Par l'éclairement, le potentiel s'abaisse à — $0^{volt},025$ (variation — $0^{volt},107$); il reprend le lendemain matin la valeur + $0^{volt},078$. Mais le courant d'hydrogène s'étant arrêté dans la nuit, je le rétablis; en deux heures, le potentiel remonte à + $0^{volt},083$, et en quatre heures à + $0^{volt},095$. Ainsi, pour les deux métaux en présence, la différence de potentiel varie de $0^{volt},020$ à $0^{volt},095$ suivant que c'est l'oxygène ou l'hydrogène qui les sépare. L'écart de ces deux nombres est plus grand que ceux qu'on a observés dans des conditions analogues.

Une dernière expérience d'éclairement est faite. Le potentiel s'abaisse à — $0^{volt},005$. La variation est donc de — $0^{volt},100$. On retrouve ensuite + $0^{volt},092$ après quatre heures d'obscurité ([1]).

J'ai ensuite chassé l'hydrogène par un appel d'air; la différence de potentiel baisse un peu et revient assez vite à la valeur + $0^{volt},051$, qui se maintient pendant deux jours.

---

([1]) Je me suis assuré de la façon suivante que l'hydrogène employé ne contenait que des traces d'oxygène. En essayant d'absorber cet oxygène par du pyrogallol et de la potasse, on ne constate aucune variation de volume; ce procédé est insuffisant.

J'ai fait alors barboter le gaz qui sort de la boîte dans un tube à essai contenant une dissolution de pyrogallol et de potasse. Après dix minutes, ce qui représente environ $4^l$ de gaz, la dissolution avait pris une coloration rouge ayant à peu près l'intensité de celle d'un vin rouge clair. Or, pour avoir cette même coloration, il m'a suffi d'agiter une dissolution semblable avec seulement $4^{cc}$ d'air. C'est donc que les $4^l$ d'hydrogène contenaient au plus $1^{cc}$ d'oxygène, c'est-à-dire une proportion inférieure à $\frac{1}{4000}$. L'hydrogène pouvait donc être considéré comme exempt d'oxygène.

Or c'est là la valeur primitive, avant tout passage de gaz. Ceux-ci n'ont donc pas attaqué chimiquement les surfaces des métaux; les variations notables observées lors de leur présence ne sont pas dues à des composés d'oxydation ou de sulfuration stables, qui se seraient produits si les gaz n'avaient pas été purifiés, s'ils avaient contenu des produits acides, par exemple. C'est bien à la présence d'un gaz différent entre les plateaux qu'il faut attribuer ces variations de la différence de potentiel.

En définitive, dans l'air, l'oxygène, l'hydrogène et l'anhydride carbonique secs, la variation produite par l'éclairement, à partir de la valeur définie à l'obscurité, est toujours la même. Les courbes qui représentent le retour à la valeur antérieure ont toutes la même forme et sont superposables. *Le phénomène est donc indépendant du milieu gazeux qui entoure la surface métallique éclairée.*

Je fais de plus observer que dans le cas des différents gaz, où j'opérais dans une enceinte fermée, j'ai pu éliminer la vapeur d'eau en desséchant les gaz, ce qui était impossible lors des premières expériences, pour lesquelles l'éclairement se faisait à l'air libre et les mesures dans une boîte qui n'était pas hermétiquement close.

45. *Influence de la pression.* — J'ai utilisé l'appareil qui m'avait servi pour l'étude précédente en gaz variés. Les métaux étaient les mêmes, laiton et métal des miroirs. La source de lumière était encore l'arc électrique.

Comme un certain temps s'était écoulé depuis les dernières expériences, j'ai déterminé d'abord la valeur de la variation dans l'air et à la pression atmosphérique, et j'ai retrouvé la même grandeur.

La différence de potentiel normale, à l'obscurité et à la pression atmosphérique, est $0^{volt},093$, le laiton étant positif. En diminuant la pression jusqu'à $13^{cm},5$ de mercure, la différence s'élève à $0^{volt},102$. C'est sous cette pression que j'éclaire le laiton pendant cinq minutes. Je fais ensuite les mesures. La différence de potentiel s'est

abaissée à 0,000 volt assez exactement et remonte suivant une courbe toute semblable à celles que j'ai déjà obtenues pour la même lame. La variation négative de $-0^{volt},100$ est bien la même que dans les conditions antérieures.

L'appareil ne permettant pas d'abaisser la pression davantage, j'en ai employé un autre, plus petit et plus résistant, d'ailleurs tout semblable au premier. J'ai alors pris d'autres plateaux, plus petits. L'un était le bloc de platine qui m'avait déjà servi; l'autre, celui qui est mobile, était en laiton ([1]).

En faisant varier la pression, j'ai constaté une augmentation considérable de la différence de potentiel, toutes les autres conditions restant les mêmes. Elle s'élève de $0^{volt},183$ à $0^{volt},224$ pour une variation de pression de $73^{cm},5$ à $2^{cm}$ de mercure. Cette augmentation est régulière et correspond à $0^{volt},0006$ pour un abaissement de pression de $1^{cm}$. Sa grandeur reste la même, que les lames soient proches ou qu'elles soient éloignées.

Ces points constatés, j'éclaire le laiton par les rayons réfléchis du soleil, la pression étant égale à la pression atmosphérique. Il se produit une variation négative de

---

([1]) J'ai rencontré ici cette variation de la différence de potentiel, qui a été trouvée par M. Pellat (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1247; 1882) et attribuée par lui à une influence d'un métal sur l'autre, car il opérait à l'abri de la lumière. Elle est tout à fait hors de doute. Dans une boîte complètement fermée, sans lumière, l'air y étant desséché, la différence de potentiel entre deux lames varie suivant qu'elles sont maintenues très proches, à $\frac{1}{2}$ de millimètre, ou écartées à environ $10^{cm}$. Quand elles sont voisines depuis longtemps, la différence est fixe et égale à $0^{volt},140$, le laiton étant positif; après un écart de longue durée, elle s'élève à $0^{volt},250$. La variation est d'ailleurs lente : environ $\frac{1}{100}$ de volt en dix minutes au commencement.

Un autre échantillon de laiton a présenté une variation de même ordre. J'ai cherché à bien éliminer l'influence de l'humidité de l'air en faisant plusieurs fois le vide et en laissant rentrer l'air lentement à travers un flacon d'acide sulfurique et un long tube qui contenait du chlorure de calcium et de la potasse fondue. Le résultat est resté le même.

Je fais remarquer qu'il y a ici influence réciproque des deux métaux servant aux mesures et non intervention d'un troisième métal influençant, comme dans les expériences de M. Pellat.

Si à ce laiton, après un long séjour près du platine, on substitue du

— $0^{volt},050$ (la lame n'est pas entièrement éclairée, les bords reçoivent peu de lumière). Il faudrait y ajouter le centième de volt produit en sens inverse pendant dix minutes, par l'écart des plateaux, nécessaire pour éclairer le laiton.

Je fais alors le vide dans l'appareil; pendant deux heures, la pression est maintenue vers $6^{cm}$ de mercure. Au moment de l'expérience, je l'abaisse à $1^{cm}$. J'éclaire pendant dix minutes et j'observe le retour sous cette même pression. La courbe de retour a la même forme qu'à la pression ordinaire; elle définit une variation négative de — $0^{volt},060$, à partir de la valeur antérieure à l'éclairement sous la même pression.

Ainsi, la variation de pression ne modifie rien à l'allure ni à la grandeur du phénomène.

Je n'ai pas cherché à diminuer davantage la pression, ce que mon appareil ne me permettait guère, parce que, ayant constaté qu'une variation de pression de $75^{cm}$ n'avait aucune influence, il était évident qu'il aurait fallu opérer dans un vide de l'ordre de celui des tubes de Crookes pour espérer trouver quelque changement au phénomène étudié.

46. *Résumé.* — Cette deuxième partie de ce travail se résume ainsi :

---

zinc, sorti d'une boîte obscure, la différence du potentiel s'accroît peu à peu si l'on maintient les deux métaux proches; d'ailleurs elle varie peu ensuite par l'écart du zinc et du platine.

Cela s'expliquerait par une influence du laiton sur le platine, pouvant être réciproque, qui rendrait le platine plus positif. La différence de potentiel est alors plus faible quand ils sont très proches. Si on les écarte, le platine redevient peu à peu négatif, la différence croît. Sur ce même platine, influencé par le laiton, si l'on fait agir le zinc, dont l'action est faible, cette influence du laiton se dissipe, le platine devient encore plus négatif, la différence augmente. C'est bien le résultat de l'expérience.

Il y aurait lieu de tenir compte de cette action lors de la mise en expérience d'une lame neuve et de lui attribuer peut-être une partie de la variation généralement négative qu'on observe dans ce cas. D'ailleurs, quelquefois, cette variation change de sens, ce qui peut parfaitement provenir de ce que le métal de comparaison n'est pas toujours le même.

En tout cas, pour cet ensemble bien défini, platine-laiton, dans l'air sec, à l'abri de la lumière, il me semble difficile de ne pas voir une influence d'un métal sur l'autre.

La différence apparente de potentiel entre deux métaux est modifiée lorsque l'un d'eux seul est éclairé.

Sauf le platine, le métal éclairé par la lumière solaire devient plus négatif. La variation est indépendante de la nature du gaz et de la pression. Elle varie peu avec l'intensité de la lumière, si celle-ci est considérable; l'incidence n'a également pas d'effet.

Cette variation n'est pas instantanée. Elle croît d'abord très vite avec la durée d'éclairement, puis tend rapidement vers une valeur limite. Cette valeur limite dépend de la longueur d'onde de la lumière employée. Pour certains métaux, toutes les radiations n'agissent pas dans le même sens; celles qui ont une longueur d'onde très petite produisent une variation positive, et les autres une variation négative. Il y a inversion.

Cet état du métal éclairé subsiste tant que l'éclairement dure, mais il n'est pas permanent. Après retour à l'obscurité, le métal revient à son état antérieur avec une rapidité variable, mais plus faible que pour la transformation inverse.

Il y a deux états définis, l'un à l'obscurité, l'autre à la lumière (d'une composition donnée), stables l'un et l'autre dans leurs conditions respectives. Quand ces conditions varient, l'état du métal se déplace vers celui qui correspond aux conditions nouvelles.

## TROISIÈME PARTIE.

### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET OPTIQUES. ANALOGIES AVEC D'AUTRES ACTIONS DE LA LUMIÈRE.

47. *Variation d'une propriété chimique superficielle.* — Dans cet ordre d'idées, je n'ai qu'une expérience à citer, n'ayant pas étendu mes recherches dans cette direction.

Une lame de zinc fraîchement amalgamée est exposée au soleil contre un écran percé de trous, ou mieux est appliquée contre une plaque photographique entièrement noire, dont on a enlevé la gélatine par endroits, afin qu'une action possible de l'air soit la même partout.

Après quelques minutes d'exposition, on retire la lame. Si on l'examine, on ne voit aucune différence d'aspect d'un point à un autre de la surface; tous paraissent également brillants. Mais en plaçant la lame au-dessus d'un cristallisoir qui contient quelques fragments d'iode, l'attaque de la surface par la vapeur n'est pas la même sur les régions insolées et sur les autres. Après quelques instants, l'image latente s'est développée, et l'on voit apparaître le dessin de l'écran. A la différence d'éclat il est facile de reconnaître que l'iode a respecté les parties insolées qui restent plus brillantes, ou du moins que l'attaque y a été moins intense.

Il y a donc une différence pour l'aptitude à la combinaison avec l'iode entre les points qui ont été éclairés et ceux qui ne l'ont pas été.

Je n'ai pas essayé de fixer cette image, ce qui m'aurait entraîné trop loin du sujet direct que j'étudiais ([1]).

48. *Propriétés optiques.* — J'ai voulu voir si la modification de la surface métallique, mise en évidence et étudiée par plusieurs méthodes, pourrait aussi l'être par l'étude des propriétés optiques.

Une lame, récemment polie, est placée sur l'appareil de Jamin dans une salle obscure. Un rayon lumineux polarisé, de couleur rouge, donc d'action très faible, tombe sous une incidence variable sur la lame, maintenue à l'obscurité depuis un temps suffisant. Ce rayon est reçu dans un compensateur. On mesure la différence de phase introduite par la réflexion entre les deux composantes du rayon incident, en amenant la frange noire du compensa-

([1]) Dans un travail récent, M. J. Waterhouse (*Proceedings of the Royal Society of London,* vol. LXVI, p. 490; 1900) a étudié une action semblable qui avait été déjà signalée par Moser. Une lame d'argent, exposée au soleil sous un écran percé, donne, après une durée d'éclairement d'une demi-heure à deux heures, une image, visible quelquefois sans développement, mais mieux après action de la vapeur de mercure ou d'un développateur ordinaire. D'autres métaux, surtout le plomb et un peu le cuivre, possèdent aussi cette propriété.

M. J. Waterhouse attribue cette formation d'image aux gaz condensés antérieurement par la surface et surtout à l'oxygène.

teur entre les fils de repère. Si l'on fait tomber ensuite sur la lame un faisceau de lumière solaire très intense, on ne constate aucun déplacement de la frange noire.

Cette méthode est donc impropre à manifester la modification produite, au moins au point de vue de la variation de la différence de phase entre les deux composantes et non de la variation de phase de chacune d'elles.

Ce résultat négatif est à rapprocher de celui qui a été observé par M. Lippmann (1) au sujet des lames métalliques qui subissent la polarisation électrolytique, bien qu'il y ait alors une variation très considérable des propriétés électriques de la surface.

On sait que les constantes optiques d'une surface dépendent d'une profondeur assez grande du métal, tandis qu'il est vraisemblable que les propriétés électriques n'intéressent qu'une couche beaucoup plus mince.

La modification produite par la lumière est donc entièrement superficielle et n'affecte pas assez les couches profondes pour qu'elle puisse se manifester par un changement appréciable de l'état de polarisation du rayon lumineux réfléchi.

49. *Analogies avec d'autres actions de la lumière.* — Il y a d'abord un parallélisme remarquable entre les deux manifestations que j'ai surtout étudiées, la vitesse de décharge et la différence apparente de potentiel.

D'une part, une lame neuve de zinc amalgamé ne s'altère pas à l'obscurité. Quand elle est exposée au soleil, la vitesse de décharge, d'abord très grande, diminue rapidement et bientôt n'est plus mesurable. Si on la remet à l'obscurité, elle reprend peu à peu son état primitif et la modification disparaît. On retrouve la même sensibilité lors d'une seconde exposition à la lumière.

D'autre part, une lame métallique, comparée à une autre qui reste invariable, présente avec celle-ci une différence de potentiel fixe si on la garde à l'obscurité. Si on l'éclaire, la différence varie rapidement et atteint une valeur limite,

(1) M. Lippmann, *Journal de Physique*, t. X, p. 202; 1881.

qui dépend de la nature de la lumière. Si l'on reporte la lame à l'obscurité, la différence revient vers sa valeur antérieure, assez vite d'abord, puis plus lentement et l'atteint après un temps variable.

Il y a encore analogie entre l'augmentation de sensibilité au point de vue de la décharge que l'on constate pour le zinc amalgamé à la suite d'un séjour à l'obscurité consécutif au nettoyage, et le fait qu'il devient de plus en plus positif dans les mêmes conditions. Cela rentre dans le cas assez général que ce sont les métaux les plus positifs qui sont aussi les plus sensibles, au point de vue de la déperdition négative, au moins tant que l'on n'emploie que des rayons actifs peu réfrangibles.

50. On retrouve dans beaucoup d'autres phénomènes produits par la lumière la même allure générale que pour celui que j'ai étudié.

Une solution d'azotate d'urane reste limpide à l'obscurité. A la lumière elle se réduit et dépose du protoxyde. Remise à l'obscurité, elle s'oxyde et revient à son état primitif.

Une dissolution de pourpre rétinien, rouge à l'obscurité, se décolore à la lumière et se recolore si on la replace à l'obscurité.

Une plaque photographique, impressionnée, garde assez longtemps cette impression, mais non indéfiniment. Si on la maintient à l'obscurité, l'image latente disparaît peu à peu, et, après un temps assez long, variable suivant la nature de la couche sensible, la plaque ne peut plus être développée. Elle a repris ses propriétés antérieures, et l'on peut s'en servir comme d'une plaque neuve (¹).

Une dissolution d'acide oxalique exposée au soleil s'oxyde et donne du gaz carbonique. Mais ici, comme pour la décharge de l'électricité négative, le rôle de la lumière est double. M. Duclaux (²) a montré qu'elle accroît la facilité d'oxydation d'une telle dissolution, après une exposition de quelques heures, accroissement

(¹) Noel, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1108; 1881.

(²) M. Duclaux, *Annales de l'Institut Pasteur*, t. X, p. 129; 1896.

qui disparaît par un séjour de plusieurs jours à l'obscurité.

De plus, si l'on maintient pendant assez longtemps (plusieurs mois) une dissolution d'acide oxalique à l'obscurité il se trouve que sa combustion à la lumière est plus active que celle d'une solution neuve. Il y a là une analogie avec le fait que le zinc amalgamé est plus sensible au point de vue de la décharge négative après un séjour de plusieurs heures à l'obscurité que lorsqu'il vient d'être nettoyé.

L'inversion remarquable que j'ai constatée dans deux cas bien déterminés (zinc et métal des miroirs) se rencontre aussi dans d'autres actions de la lumière.

Depuis longtemps, J. Herschel et Claudet ([1]) ont montré que les rayons jaunes et rouges détruisent l'action des rayons plus réfrangibles sur la plaque daguerrienne, qu'ils ramènent lentement à l'état primitif.

Les radiations violettes oxydent le gaïac blanc et lui font prendre une coloration bleue. Cette coloration disparaît, et le gaïac oxydé se réduit si on l'expose aux rayons rouges et jaunes, lesquels n'agissent pas sur le gaïac blanc.

Enfin les radiations très peu réfrangibles provoquent le départ de l'énergie qui a été accumulée par les rayons violets et ultra-violets dans la phosphorescence, c'est-à-dire qu'elles détruisent l'action de ces rayons ([2]).

Le phénomène que j'ai étudié rentre donc bien dans l'ordre des phénomènes produits par la lumière.

51. *Conclusions.* — En définitive, la surface d'un métal éclairé est dans un état différent de celui qui existe à l'obscurité, et variable suivant la nature de la lumière. L'indépendance de l'effet produit par l'éclairement vis-à-vis du gaz qui entoure le métal écarte l'idée d'une action du milieu, de même que le retour à l'état primitif exclut l'hypothèse d'un composé définitif formé sous l'influence de la lumière.

Il est vraisemblable que tout se passe dans la couche de gaz que toute surface métallique condense énergiquement,

---

([1]) Claudet, *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. XXII, p. 332; 1848.

([2]) Seebeck, E. Becquerel, *Comptes rendus*, t. XIV, p. 901; 1842.

et qui subsiste malgré le changement du gaz ambiant et l'emploi d'un vide poussé très loin.

A l'obscurité, il y a un certain équilibre entre le métal, le gaz condensé à sa surface (probablement l'oxygène, puisque les lames ont toujours été préparées dans l'air) et peut-être aussi quelque composé oxygéné du métal. Mais l'existence de ce composé ne s'impose pas et l'on conçoit parfaitement que les propriétés superficielles dépendent de l'équilibre qui existe entre le métal et le gaz seuls. Sous l'action de la lumière, cet équilibre se déplace dans un certain sens, et les propriétés de la surface du métal sont modifiées. Pour quelques métaux, certaines radiations déplacent l'équilibre en sens contraire des autres, ce qui se manifeste par l'inversion observée.

52. En résumé, j'ai mis en évidence et étudié une nouvelle action de la lumière, la modification de quelques propriétés superficielles des métaux soumis à son influence.

Dans la première partie, qui s'étend à très peu de métaux et où un seul a été soumis à une étude complète, j'ai montré que la faculté de perdre l'électricité négative s'affaiblissait à la lumière et reparaissait à l'obscurité.

La seconde partie est beaucoup plus étendue quant au nombre des métaux étudiés, et aux conditions expérimentales. J'y ai montré que la différence de potentiel apparente subissait une variation quand la surface passait de l'obscurité à la lumière, et j'ai cherché comment cette variation dépendait de différents facteurs : durée d'éclairement, intensité lumineuse, incidence, nature des radiations, milieu ambiant. J'ai montré que dans des conditions déterminées la surface arrivait rapidement à l'état d'équilibre relatif à l'éclairement considéré, mais que cet état n'était pas permanent, la surface revenant peu à peu à l'état antérieur quand l'éclairement a pris fin.

J'ai donné ensuite un exemple de modification de propriété chimique de la surface éclairée.

Enfin j'ai montré l'analogie remarquable qui existe entre cette action de la lumière et celles qui étaient déjà connues.

## NOTE.

### ACTION DE LA LUMIÈRE SUR UNE LAME DONT LA SURFACE N'EST PAS NETTE.

Je tiens à citer la façon intéressante dont s'est comportée, sous l'action de la lumière, une lame de cuivre conservée depuis longtemps et ayant subi une légère altération (oxydation ou sulfuration), sur les bords, qui présentaient une coloration un peu différente de celle du centre, un peu pourpre.

Je la compare à une lame de laiton ancienne. La différence de potentiel est $-0^{volt},419$, le cuivre étant négatif. En une heure elle varie un peu et arrive à $-0^{volt},408$.

Un premier éclairement de onze minutes, par un beau soleil, fournit ensuite les valeurs suivantes :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 3....... | — 0,350 | 10............ | — 0,327 |
| 4....... | — 0,343 | 15............ | — 0,317 |
| 5....... | — 0,341 | 38............ | — 0,302 |
| 6....... | — 0,336 | $2^h$.30............ | — 0,284 |
| 8....... | — 0,331 | Valeur initiale... | — 0,365 |

Ainsi, au soleil, le cuivre est devenu plus *positif*, ayant varié de $-0^{volt},408$ à $-0^{volt},365$. De plus, cette variation a continué à l'obscurité au lieu de revenir en sens inverse, comme c'est le cas général.

Le jour suivant, la variation positive a continué et je trouve $-0^{volt},253$.

Un nouvel éclairement de dix minutes donne ensuite :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 1,5..... | — 0,328 | 20............ | — 0,266 |
| 2,2..... | — 0,318 | 40............ | — 0,249 |
| 3....... | — 0,315 | $1^h$.10........... | — 0,241 |
| 5....... | — 0,300 | 1.50........... | — 0,234 |
| 10....... | — 0,286 | 4.15........... | — 0,212 |
| | | Valeur initiale... | — 0,340 |

Cette fois, au soleil, il y a eu une variation *négative*, puis un retour positif, mais la valeur antérieure à l'éclairement est dépassée, et la lame est encore plus positive qu'elle n'a jamais été.

Je l'éclaire encore pendant neuf minutes avec la lumière du soleil, et j'ai ensuite :

| m | volt | m | volt |
|---|---|---|---|
| 5....... | — 0,205 | 14............ | — 0,175 |
| 5,5..... | — 0,197 | 20............ | — 0,167 |
| 6,5..... | — 0,193 | 30............ | — 0,165 |
| 7,5..... | — 0,190 | 45............ | — 0,149 |
| 9,5..... | — 0,187 | Lendemain.... | — 0,121 |
| | | Valeur initiale. | — 0,250 |

Il manque quelques mesures au début, mais la coïncidence presque complète de la courbe obtenue avec celle de l'expérience suivante dans la partie observée permet de fixer la valeur initiale vers — $0^{volt},250$, d'ailleurs avec peu de précision.

Cette fois encore il y a eu variation *négative* peu considérable et retour positif qui dépasse rapidement la valeur antérieure; la lame est de plus en plus positive.

Mais à partir de ce moment les éclairements successifs portent toujours la différence de potentiel à la même valeur fixe de — $0^{volt},250$, et après un séjour de plusieurs heures à l'obscurité, elle revient à une valeur qui n'est pas tout à fait constante, mais qui tend à le devenir, en variant toujours un peu dans le sens positif. C'est ainsi que je trouve successivement — $0^{volt},121$, — $0^{volt},107$, — $0^{volt},078$, — $0^{volt},073$, — $0^{volt},077$.

Ainsi, il semble que la lumière a détruit un certain état, mal défini, de mauvais équilibre, dans lequel la lame était très négative, et en plusieurs fois l'a amenée à cet état, bien défini, où au soleil la différence de potentiel vaut — $0^{volt},250$ et à l'obscurité — $0^{volt},080$ environ.

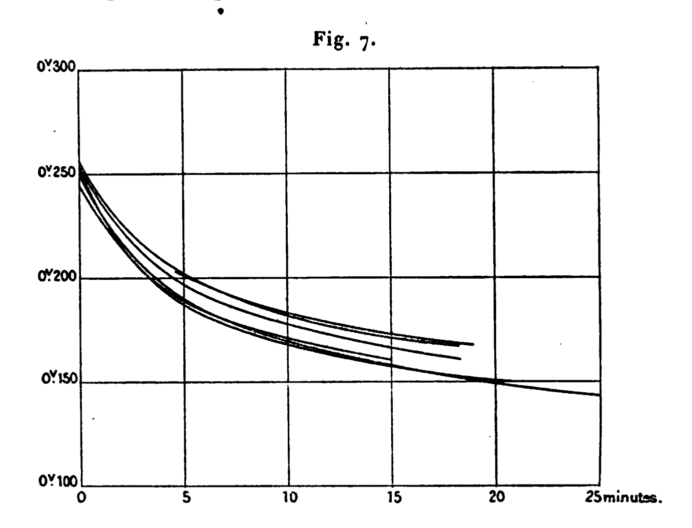
Je ne citerai pas toutes ces expériences, ce qui serait long et peu intéressant; je me bornerai à montrer quelques courbes de retour à l'obscurité, obtenues dans ces conditions quand la surface est arrivée à un état permanent (*fig.* 7).

On voit quelle remarquable concordance d'allure se manifeste entre ces courbes et l'on constate qu'elles partent bien toutes d'un même point, qui représente la différence de potentiel définie à la lumière directe du soleil. C'est

cette lame qui a servi aux expériences du § 39, par suite de la régularité qu'elle présentait.

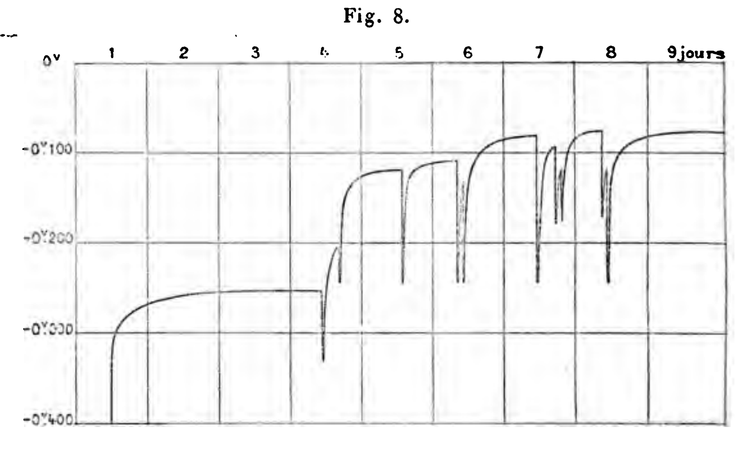
J'ai représenté par un diagramme l'ensemble des varia-

Fig. 7.




tions de cette lame (*fig.* 8). On y voit trois variations plus faibles, elles ont été obtenues en employant l'arc électrique.

Fig. 8.




trique. La tendance de la lame à devenir de plus en plus positive après chaque éclairement y est bien marquée.

## SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DE L'ÉRYTHRITE GAUCHE;

PAR M. L. MAQUENNE.

La théorie fait prévoir l'existence de trois tétrites stéréo-isomères, répondant à l'acide mésotartrique et aux deux acides tartriques actifs, dont la configuration a été établie par M. Émile Fischer à la suite de ses recherches sur le méthyltétrose ([1]). Leurs formules sont, indépendamment de leurs pouvoirs rotatoires respectifs,

I. Érythrite inactive $1\frac{2.3}{0}4$... $CH^2OH - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - CH^2OH.$

II. Érythrite droite $1\frac{2}{3}4$...... $CH^2OH - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - CH^2OH.$

III. Érythrite gauche $1\frac{3}{2}4$...... $CH^2OH - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - CH^2OH.$

De ces trois corps, on n'en a jusqu'à présent signalé qu'un seul dans le règne végétal : c'est l'érythrite ordinaire de Stenhouse, qui a été définie comme alcool tétratomique par MM. Berthelot et de Luynes et est restée pendant longtemps, abstraction faite de la glycérine, le seul représentant connu des homologues de la mannite.

Inactive au polarimètre, même après avoir subi l'attaque prolongée des moisissures, l'érythrite ordinaire se change par oxydation en acide mésotartrique; elle possède donc la même structure dans l'espace que ce dernier et en conséquence répond à la formule I.

D'ailleurs la synthèse qui en a été faite par Ruff ([2]), au moyen de l'érythrose droit dérivé du *d.*-arabinose ou *pentanetétrolal* $\frac{3.4}{2}5$, ne saurait fournir qu'un tétrol symétrique $1\frac{2.3}{0}4$.

([1]) *Berichte*, t. XXIX, p. 1377.
([2]) *Ibid*, t. XXXII, p. 3672.

Les formules II et III, qui sont inverses l'une de l'autre, représentent, conformément aux principes posés par M. Fischer, les deux antipodes de l'érythrite active; à l'époque où j'ai fait connaître les premiers résultats de ce travail ([1]) on ne connaissait encore que leur combinaison moléculaire, l'érythrite inactive par compensation, que M. Griner a préparée synthétiquement en partant de l'*érythrène* ou *butadiène* 1.3 des huiles légères de gaz ([2]).

Par une heureuse coïncidence, M. G. Bertrand arrivait en même temps que moi à isoler une érythrite active qui s'est trouvée l'inverse optique de la mienne ([3]); la série des tétrites est donc aujourd'hui complète, comme l'est celle des pentites $C^5H^{12}O^5$, depuis déjà plusieurs années.

J'ai obtenu la nouvelle érythrite en appliquant au xylose naturel la méthode de dégradation progressive qui a permis à Wohl de convertir le glucose droit en *d.*-arabinose ([4]) et le *l.*-arabinose en *l.*-érythrose dérivé de l'érythrite inactive ([5]). Il se forme ainsi un tétrose qui, d'après son origine, ne peut être que le butanetriolal $\frac{3}{2}4$ et par conséquent doit fournir par hydrogénation la *l.*-érythrite correspondante. C'est ce composé que, d'accord avec M. Ruff, et en vue d'éviter toute confusion avec les érythroses dérivés de l'érythrite inactive, nous désignons dans ce qui suit sous le nom de *l.-thréose*.

Par exclusion, l'érythrite active de M. Bertrand se trouvait ainsi appartenir à la série droite; c'est en effet ce que nous avons pu faire voir en soumettant nos produits à une oxydation ménagée; il se forme dans le premier cas de l'acide tartrique gauche et dans le second de l'acide tartrique droit.

La méthode de Wohl est d'une application pénible et ne conduit qu'à des rendements médiocres, mais elle pré-

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1402.
([2]) *Ibid.*, t. CXVII, p. 553.
([3]) *Ibid.*, t. CXXX, p. 1472.
([4]) *Berichte*, t. XXVI, p. 730.
([5]) *Ibid.*, t. XXXII, p. 3666.

sente l'avantage de ne mettre en œuvre que des réactions simples, faciles à suivre et qui toutes s'accomplissent dans des conditions telles qu'on ne saurait craindre aucune isomérisation secondaire des produits. C'est une considération qui a sa valeur lorsqu'il s'agit de transformer systématiquement des substances aussi altérables que les sucres (1).

Au cours de ce travail nous avons obtenu un certain nombre de combinaisons nouvelles, dérivées du xylose ou de la *l*.-érythrite; nous les ferons connaître successivement dans l'ordre même où la synthèse nous les a fournies et nous commencerons par donner quelques indications pratiques sur la préparation du xylose, dont il nous a fallu, pour mener à bien cette suite de recherches, rassembler près d'un kilogramme.

*Préparation du xylose.* — Ainsi que M. Bertrand l'a indiqué pour la première fois dans sa thèse (Paris, 1894), les noyaux d'abricots, soigneusement débarrassés de leurs amandes et réduits en poudre fine, constituent la meilleure matière première que l'on puisse utiliser à la préparation du xylose. La seule précaution à prendre est d'agiter continuellement, pour renouveler les surfaces de contact entre la liqueur acide et le produit à hydrolyser qui, naturellement très dense, tend toujours à se déposer sur le fond des vases.

Cette nécessité oblige, lorsqu'on ne dispose que des moyens ordinaires du laboratoire, à n'opérer que sur de petites quantités de matière à la fois, au plus 500gr. Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes finalement arrêté :

On commence par faire digérer pendant quelques heures, à froid, 300gr de noyaux d'abricots en poudre avec un

(1) Au cours de l'impression de ce Mémoire, MM. Ruff et Kohn ont fait connaître les résultats qu'ils ont obtenus en oxydant le xylonate de calcium par l'eau oxygénée et les sels de fer (*Berichte*, t. XXXIV, p. 1362). Dans cet important travail, qui touche surtout au thréose et à l'acide érythrique de la série gauche, les auteurs ont obtenu une érythrite active qui se confond avec la mienne; je suis heureux de pouvoir signaler ici la concordance de nos résultats, qui constitue, en faveur des méthodes employées, une importante vérification.

litre d'acide sulfurique à 6 pour 100, qui s'empare de la majeure partie des substances minérales, puis on essore, on lave à l'eau ordinaire et l'on chauffe le résidu, dans une capsule en fonte émaillée, avec un litre et demi d'acide sulfurique étendu à 5 pour 100. L'ébullition doit être assez vive pour maintenir la poudre en suspension dans la masse du liquide et il faut avoir soin de remplacer l'eau qui s'évapore, ce qui peut se faire automatiquement et presque sans surveillance.

Après six heures on filtre, on lave, en réservant les dernières eaux pour alimenter une opération ultérieure, on sature le liquide chaud par la craie, on filtre, on lave de nouveau, on réacidule très légèrement la liqueur par quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on concentre, d'abord à feu nu, puis sur le bain-marie, jusqu'à consistance de sirop épais.

La masse est alors délayée dans un excès d'alcool à 95° bouillant qui s'empare du xylose et précipite des matières gommeuses fortement colorées en brun. Après refroidissement on décante, on distille la plus grande partie de l'alcool dans le vide et l'on achève la concentration à l'air libre, sur le bain-marie.

On obtient ainsi un sirop jaune qui commence à cristalliser aussitôt après l'amorçage et se transforme dans l'espace de deux jours en une masse dure et compacte. On broie cette masse avec un peu d'alcool méthylique, on filtre à la trompe et on lave, toujours à l'alcool méthylique, jusqu'à ce que le produit soit devenu absolument blanc.

Les eaux mères, évaporées, donnent encore une petite quantité de cristaux, ce qui porte le rendement total à $35^{gr}$ ou $40^{gr}$, soit 12 à 13 pour 100 du poids de la matière première.

Le produit ainsi obtenu suffit à la plupart des applications du xylose et c'est sous cette forme que nous l'avons employé à la synthèse de la *l*.-érythrite; il est d'ailleurs très facile de le purifier complètement par une seconde cristallisation dans l'eau alcoolisée.

*Xylosoxime* $C^5H^{11}AzO^5$. — On prépare ce corps de la même manière que l'arabinosoxime (¹) : on dissout $38^{gr}$ à $39^{gr}$ de chlorhydrate d'hydroxylamine dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante, on ajoute peu à peu une solution de $12^{gr},5$ de sodium dans $200^{cc}$ d'alcool absolu, puis on laisse refroidir, on filtre à la trompe, on lave le chlorure de sodium restant avec un peu d'alcool absolu, on ajoute aux liqueurs réunies $75^{gr}$ de xylose finement pulvérisé et l'on chauffe au bain-marie, en agitant, jusqu'à dissolution complète.

On laisse alors refroidir, on abandonne au repos pendant vingt-quatre heures, on filtre s'il est nécessaire et l'on concentre dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse.

La xylosoxime forme une masse transparente, jaunâtre, très soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, qui se ramollit à la chaleur de la main et n'a pu jusqu'à présent être amenée à cristallisation.

Impossible à obtenir pure, la xylosoxime n'a pas été analysée.

*Nitrile tétracétylxylonique* $CAz - (CHC^2H^3O^2)^3 - CH^2C^2H^3O^2$. — Ce corps prend naissance, comme ses congénères décrits par Wohl, lorsqu'on déshydrate l'oxime correspondante.

Pour le préparer on chauffe rapidement, dans un ballon d'un litre, $20^{gr}$ de xylosoxime, aussi sèche que possible, avec $100^{gr}$ d'anhydride acétique et $5^{gr}$ d'acétate de sodium fondu. On retire du feu dès que la réaction se déclare, puis, lorsque celle-ci est calmée, on maintient à l'ébullition pendant quelques minutes, on laisse refroidir jusque vers 40° et l'on verse le mélange, qui s'est coloré en brun, dans $250^{cc}$ d'eau froide : il se dépose un sirop qui ne tarde pas à cristalliser, surtout si l'on agite fréquemment.

Le lendemain on essore, on lave à l'eau froide et on laisse sécher à l'air libre ; le rendement est d'environ 86 à 87 pour 100 du xylose primitif, soit 41 pour 100 de la théorie.

---

(¹) WOHL, *Berichte*, t. XXVI, p. 730.

Le corps que l'on obtient ainsi est légèrement jaunâtre, on le purifie sans peine par une seconde cristallisation dans l'eau tiède.

Le nitrile acétylxylonique se présente sous la forme de petites paillettes brillantes, parfaitement incolores, qui fondent à 81°,5 et se subliment déjà à la température du bain-marie ; il est très soluble dans l'alcool ordinaire et l'alcool méthylique, assez soluble dans l'eau chaude et presque insoluble dans l'eau froide. L'analyse a donné les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Carbone.............. | 49,20 | 49,52 |
| Hydrogène........... | 5,50 | 5,40 |
| Azote................ | 4,52 | 4,44 |

Le nitrile acétylxylonique, de même que ses isomères et ses homologues, se décompose avec perte d'acide cyanhydrique au contact des alcalis. L'acide chlorhydrique fumant donne lieu à une hydrolyse régulière et le change en acide xylonique, facile à caractériser par son chlorosel de cadmium.

Pour cela il suffit, après séparation du sel ammoniac par l'alcool, de saturer la liqueur, renfermant encore de l'acide chlorhydrique libre, par un excès de carbonate de cadmium, à chaud, et d'ajouter un peu d'alcool fort ; par l'agitation il se produit un précipité cristallin, qui s'attache aux parois du verre en tous les points frottés et qui n'est autre que le chloroxylonate $C^5H^9O^6CdCl + H^2O$ de M. Bertrand.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Chlore................ | 10,68 | 10,74 |
| Cadmium............. | 34,62 | 33,89 |

*l.-thréose-acétamide* $C^8H^{16}Az^2O^5$. — Wohl, à qui l'on doit la découverte des combinaisons acétamidées des sucres, prépare ces substances en traitant les oxynitriles immédiatement supérieurs par une solution ammoniacale d'oxyde d'argent ([1]): il se sépare du cyanure d'argent, tandis que la monose-acétamide reste en dissolution.

([1]) *Berichte*, t. XXVI, p. 730 et t. XXXII, p. 3666.

J'ai reconnu qne l'emploi des sels d'argent n'est aucunement nécessaire et que la même transformation s'accomplit sous la seule influence de l'ammoniaque concentrée; l'acide cyanhydrique est alors éliminé sous forme de cyanure d'ammonium volatil et l'opération se trouve du même coup considérablement simplifiée.

Pour obtenir la thréose-acétamide on chanffe dans des capsules plates, sur le bain-marie, 5 grammes de nitrile acétylxylonique avec $60^{cc}$ d'ammoniaque ordinaire du commerce; l'épaisseur de la couche liquide ne doit pas dépasser un centimètre, de manière que l'évaporation soit aussi rapide que possible.

Lorsque le mélange est devenu sirupeux on laisse refroidir, puis on ensemence avec quelques cristaux provenant d'une opération antérieure: la masse ne tarde pas à se prendre en une sorte de bouillie cristalline que l'on essore après vingt-quatre heures de repos.

Le produit, lavé avec un peu d'alcool fort, puis avec un mélange d'alcool et d'éther, est immédiatement blanc et presque chimiquement pur.

Les eaux mères alcooliques en fournissent encore une nouvelle quantité quand, après les avoir fortement concentrées, on les traite par l'alcool à 96° et un peu d'éther; il se dépose des matières poisseuses noires et l'on obtient une solution qui cristallise de nouveau par évaporation et amorçage.

Le rendement est d'environ 30 pour 100, par rapport au nitrile, soit 26 à 27 pour 100 du xylose primitif.

La thréose-acétamide cristallise sous la forme de petits prismes fusibles à 166°, extrêmement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et tout à fait insolubles dans l'éther.

Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling, en dégageant de l'ammoniaque; les acides étendus et bouillants la dédoublent en un mélange de *l.*-thréose, d'acétamide et d'acétate d'ammoniaque:

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Carbone | 43,01 | 43,64 |
| Hydrogène | 7,26 | 7,27 |
| Azote | 12,13 | 12,73 |

*Préparation de la l.-érythrite.* — On dissout $10^{gr}$ de thréose-acétamide dans $500^{cc}$ d'eau, on ajoute $90^{cc}$ d'acide sulfurique à 10 pour 100 et l'on fait bouillir sur un feu doux pendant une heure: alors on concentre au cinquième dans le vide, à une température de 40°-45°, on neutralise presque exactement avec une lessive de soude ou de potasse et l'on évapore de nouveau, dans le vide, jusqu'au volume de $80^{cc}$ environ.

On obtient ainsi un mélange à peine coloré de *l.*-thréose et de sels alcalins que l'on soumet directement à l'action de l'amalgame de sodium.

La réduction s'effectue en liqueur neutre ou faiblement acide (par l'acide sulfurique), à la température ordinaire; elle est sensiblement complète après cinq heures et exige environ $200^{gr}$ d'amalgame à 3 pour 100 de sodium.

Lorsque la liqueur n'agit plus sur le réactif de Fehling on neutralise exactement, on concentre sur le bain-marie jusqu'à pellicule cristalline et l'on reprend par l'alcool, qui laisse un résidu salin, formé par un mélange de sulfate de sodium et de sulfate d'ammoniaque.

On évapore de nouveau la solution alcoolique, on dissout le sirop restant dans 5 volumes d'alcool à 98°, on sature de gaz chlorhydrique, à froid, et l'on ajoute un excès d'aldéhyde benzoïque (environ trois fois le poids de l'érythrite présumée) : il se précipite aussitôt un magma cristallin d'acétal benzoïque qui détermine la prise en masse du mélange.

Après vingt-quatre heures on délaye dans l'alcool à 50°, on essore et on lave, encore avec de l'alcool à 50°, jusqu'à disparition de toute réaction acide.

Pour hydrolyser cet acétal, la meilleure méthode consiste à le faire bouillir, sur le bain-marie, avec dix fois son poids d'alcool fort, additionné de 4 pour 100 d'acide sulfurique. L'opération est terminée quand l'acétal est dissous, ce qui arrive après trente à quarante-cinq minutes de chauffe.

On chasse alors l'alcool et l'aldéhyde benzoïque mise en liberté par un fort courant de vapeur d'eau, on filtre pour

séparer quelques flocons noirs insolubles, on sature par la craie, on filtre de nouveau et l'on concentre fortement.

Le résidu, repris par l'alcool à 98°, fournit une solution jaunâtre qui dépose spontanément des cristaux de *l.*-érythrite presque pure.

Pour la purifier complètement on la soumet à une nouvelle cristallisation dans l'alcool fort, en s'aidant du noir animal, s'il est nécessaire.

On obtient ainsi une quantité de produit pur qui correspond à 37 pour 100 du poids de l'acétal benzoïque employé, c'est-à-dire à 8,7 pour 100 du xylose initial.

Le Tableau qui suit donne la valeur des rendements observés, pour chacun des corps décrits plus haut, dans une opération qui a porté sur 600gr de xylose sensiblement pur.

| | Rendements pratiques observés à partir | | Rendement par rapport à la théorie à partir | |
|---|---|---|---|---|
| | du xylose. | du précédent. | du xylose. | du précédent. |
| Xylosoxime .......... | 110? | 110? | 100? | 100? |
| Nitrile acétylxylonique. | 86,6 | 78,7 | 41,2 | 41,2 |
| Thréose-acétamide.... | 26,6 | 30,7 | 18,1 | 44,0 |
| Acétal benzoïque...... | 23,6 | 88,7 | 11,9 | 65,5 |
| *l.*-érythrite........... | 8,7 | 37,0 | 10,7 | 90,3 |

A l'examen de ces chiffres on voit que chacune des opérations est par elle-même assez avantageuse et que la faiblesse du rendement final tient surtout à la multiplicité des traitements qu'il faut faire subir au xylose et à ses dérivés pour les convertir définitivement en *l.*-érythrite.

*Propriétés de la l.-érythrite.* — L'érythrite gauche cristallise dans l'alcool en fines aiguilles brillantes et dans l'eau sous la forme de beaux prismes volumineux, qui peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur.

Sa forme cristalline a été déterminée par M. Wyrouboff, qui a bien voulu en même temps comparer notre produit à l'érythrite droite de M. Bertrand; nous lui en adressons ici nos plus sincères remerciements.

Il résulte des mesures effectuées sur les deux espèces de cristaux qu'ils sont rigoureusement identiques et appartiennent au système rhomboédrique, montrant les faces

du prisme hexagonal $e^2$ et celles du rhomboèdre primitif $p$, sans trace d'hémiédrie.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Érythrite gauche.... | 1 : 0,48005; | $pp$ = *130°20'; | $pe^2$ = 119°4 |
| Érythrite droite..... | 1 : 0,47820; | $pp$ = *130°30'; | $pe^2$ = 119°. |

Les deux érythrites sont uniaxes négatives (¹).

L'érythrite gauche fond à 88° et reste facilement en surfusion, même à la température ordinaire; par ensemencement elle cristallise alors avec rapidité et en dégageant une quantité considérable de chaleur. Elle distille inaltérée dans le vide et peut même être maintenue pendant quelque temps à l'ébullition, sous la pression ordinaire, sans subir de décomposition notable.

Elle est très soluble dans l'eau froide, ainsi que dans l'alcool absolu bouillant, d'où elle recristallise presque en totalité par le refroidissement; elle ne se dissout pas dans l'éther.

Sa saveur est franchement sucrée.

Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$, en solution aqueuse à 6 et 20 pour 100, a été trouvé respectivement égal à + 4°,33 et + 4°,25 : il est donc inverse de celui de l'acide tartrique qui lui correspond.

En solution alcoolique, la rotation change de sens et augmente en valeur absolue; c'est ainsi que dans l'alcool à 90°, vers la température de 15° et pour une solution à 5 pour 100, on a trouvé $[\alpha]_D$ = — 10°,50, et dans l'alcool à 95°, pour une solution à 1,2 pour 100, $[\alpha]_D$ = — 14°,50.

L'érythrite active est par conséquent, de tous les alcools polyatomiques connus jusqu'à ce jour, celui dont le pouvoir rotatoire est le plus élevé.

L'analyse a donné les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Carbone................. | 39,20 | 39,34 |
| Hydrogène............... | 8,18 | 8,20 |

Enfin, un essai cryoscopique, effectué par un de mes

(¹) Les angles marqués d'un astérisque sont ceux qui ont servi au calcul des paramètres.

élèves, M. Dhommée, sur une solution aqueuse à 6 pour 100, a donné comme point de congélation $-0°,90$, ce qui conduit au poids moléculaire 121, sensiblement égal au nombre théorique 122.

*Oxydation.* — Pour oxyder la *l.*-érythrite on l'a chauffée à l'air libre sur le bain-marie, par portions d'un gramme à la fois, avec trois parties d'acide azotique étendu ($D = 1,2$), jusqu'à ce que le mélange commence à devenir sirupeux. On a alors arrêté l'attaque en ajoutant $1^{cc}$ d'alcool, évaporé de nouveau, puis saturé par quelques gouttes de lessive de potasse et enfin acidulé par l'acide acétique.

Le produit de trois opérations semblables a précipité, après addition d'alcool, $0^{gr},3$ d'un sel peu soluble, qui présentait au microscope les mêmes apparences que la crème de tartre, mais déviait à gauche le plan de polarisation de la lumière.

En solution à 0,4 pour 100, dans un tube de $20^{cm}$, ce sel a donné une rotation comprise entre $-10'$ et $-12'$, ce qui conduit à $(\alpha)_D = -22°,9$, valeur égale à celle qui, d'après Landolt, exprime le pouvoir rotatoire du bitartrate de potassium.

La liqueur se comportait enfin, vis-à-vis des sels de calcium, exactement comme les solutions de tartrates alcalins.

Il résulte de là que notre érythrite se change par oxydation en acide tartrique lévogyre, ainsi qu'on pouvait le prévoir par ses relations d'origine avec le xylose de la série gauche.

*Tétracétine* $C^4H^6(C^2H^3O^2)^4$. — Pour l'obtenir, on porte à l'ébullition un mélange de *l.*-érythrite et d'anhydride acétique (5 parties), en présence d'un fragment de chlorure de zinc anhydre. Lorsque la réaction est calmée, on laisse refroidir, on dissout dans l'eau, on sature exactement par le carbonate de potassium, on agite avec du chloroforme, on dessèche la solution chloroformique sur du chlorure de calcium, on filtre et l'on évapore sur le bain-marie.

On obtient ainsi un sirop parfaitement incolore et inodore, de saveur amère, un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, qui n'a pas cristallisé, même après dix mois d'exposition à l'air.

La tétracétine de la *l.*-érythrite possède, en solution chloroformique à 28,8 pour 100, un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +21^\circ,6$.

Par saponification barytique, en présence d'alcool, on y a dosé 32,36 pour 100 de carbone acétique, la théorie exigeant 33,10.

Un essai de benzoylation de la *l.*-érythrite, par la méthode de Baumann, n'a donné que des résines, d'où il a été impossible d'extraire aucun produit pur.

*Acétal dibenzoïque* $C^4H^6O^4(C^7H^6)^2$. — Pour préparer ce corps il suffit d'ajouter un léger excès d'aldéhyde benzoïque à une solution de *l.*-érythrite dans l'alcool fort, saturée de gaz chlorhydrique à la température ordinaire; la précipitation est instantanée. Après quelques heures, on délaye la masse dans l'alcool à 50°, on essore, on lave et l'on fait recristalliser dans l'alcool à 95°.

L'acétal benzoïque de la *l.*-érythrite cristallise sous la forme de longues aiguilles, fines et soyeuses, d'une extraordinaire légèreté. Il fond nettement à 231°, ce qui le distingue de son isomère inactif, fusible à 201°,5, et se laisse sublimer sans décomposition vers 200° sous la pression ordinaire.

Complètement insoluble dans l'eau, il se dissout dans 400 fois environ son poids d'alcool à 95° bouillant.

L'acide sulfurique étendu le dédouble à chaud en aldéhyde benzoïque et *l.*-érythrite régénérée.

Ce composé est caractéristique.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Carbone.................. | 71,90 | 72,48 |
| Hydrogène.................. | 6,10 | 6,04 |

*Acétal divalérique* $C^4H^6O^4(C^5H^{10})^2$. — On l'obtient en agitant $5^{gr}$ d'aldéhyde isovalérique (bouillant à 92°) avec $5^{cc}$ d'acide sulfurique à 50 pour 100, renfermant en dissolution $2^{gr}$ de *l.*-érythrite cristallisée. La précipitation

ne s'effectue qu'après quelques minutes; lorsqu'on la suppose complète on essore, on lave à l'alcool faible, et l'on fait recristalliser deux fois dans l'alcool fort.

Le rendement est un peu moins avantageux que dans le cas de l'acétal benzoïque, quoique très bon encore, et le produit retient aisément une trace de substance plus fusible, qui est peut-être un dérivé monovalérique.

L'acétal divalérique de la *l.*-érythrite se présente sous la forme de belles paillettes nacrées, d'un blanc éclatant, qui ressemblent à l'acide azélaïque et fondent comme lui à 105°-106°. A peine soluble dans l'eau, il se dissout avec facilité dans l'alcool, surtout à l'ébullition.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Carbone.................. | 64,69 | 65,12 |
| Hydrogène................ | 9,84 | 10,08 |

## CONCLUSIONS.

Les résultats que nous venons d'exposer montrent que, par application de la méthode de Wohl, le xylose ordinaire se laisse transformer, comme l'arabinose, en un sucre qui ne renferme plus que quatre atomes de carbone.

La tétrite que nous avons obtenue ainsi est nettement distincte de tous ses isomères; ses rapports avec le *l.*-xylose ou *pentanetétrolal* $\frac{2.4}{3}$ 5, ainsi que sa transformation directe en acide tartrique lévogyre, montrent qu'elle possède la structure de l'érythrite gauche ou *butanetétrolal* 1 $\frac{3}{2}$ 4, l'un des composants de l'érythrite racémique de M. Griner.

Son absence dans la nature, comme celle de l'acide *l.*-tartrique, porte à croire que la cellule vivante est incapable de faire subir au xylose une nouvelle dégradation, et que ce sucre est uniquement employé par les plantes à la synthèse des xylopentosanes, ainsi peut-être qu'aux besoins de leur respiration.

L'érythrite ordinaire, inactive par nature, dériverait alors uniquement du *l.*-arabinose, par un processus sem-

blable à celui qui, dans l'organisme végétal, fait dériver ce dernier corps du glucose lévogyre ou *hexanepentolal* $\frac{3}{2.4.5}$ 6.

## RECHERCHES SUR L'URANIUM ET SES COMPOSÉS;

Par M. J. ALOY.

### INTRODUCTION.

La découverte de l'uranium est de date assez récente. Pendant longtemps l'on a décrit comme corps simple, sous le nom d'*urane,* l'oxyde inférieur $UO^2$. Cet oxyde possède, en effet, la propriété remarquable de fonctionner le plus souvent comme un simple élément et donne, en particulier, naissance à toute une série de sels fluorescents, stables, bien cristallisés et possédant, en outre, les principaux caractères des autres sels métalliques.

La confusion cessa seulement à la suite des recherches classiques de Péligot. Dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 16 mai 1842, cet auteur annonça que l'urane est une combinaison d'oxygène et d'un métal, l'uranium, dont il indiqua la préparation et les principales propriétés. L'importance de cette découverte provoqua de nombreux travaux. Berzélius, Ebelmen, Wertheim, etc., confirmèrent les résultats de Péligot et firent connaître de nombreuses combinaisons du nouveau corps simple. Toutefois, l'uranium, peu répandu dans la nature et très difficile à préparer, resta classé parmi les métaux rares sans applications pratiques.

Durant ces dernières années, l'étude de l'uranium a pris un intérêt nouveau. Grâce surtout aux travaux de M. Moissan, la préparation du métal est devenue simple et facile; la présence dans les minerais d'uranium des gaz rares de l'atmosphère et des principales substances radioactives, la propriété du carbure de donner naissance, au contact de l'eau, à de très nombreux hydrocarbures gazeux et liquides, ont vivement attiré l'attention des chi-

mistes; en même temps, la découverte de nouveaux gisements a permis de ranger l'uranium à côté des métaux usuels.

J'ai pensé qu'il serait utile de contribuer, par de nouvelles recherches, à compléter l'histoire de cet élément.

### I. — Recherches sur la préparation de l'uranium ([1]).

Les méthodes les plus pratiques pour préparer l'uranium consistent à réduire les oxydes anhydres soit par le charbon, soit par les métaux.

*Application du four électrique à la préparation de l'uranium.* — Dans une série de Mémoires adressés à l'Académie des Sciences ([2]), M. Moissan a précisé les conditions de préparation du métal au four électrique. Il se servait de courants de densité variant entre 400 et 900 ampères. Les densités de ces courants étant bien supérieures à celles dont on dispose habituellement dans les laboratoires, j'ai cherché à préparer le métal en utilisant des courants plus faibles. A cet effet, j'ai construit une série de fours avec des briques de chaux taillées et je me suis servi d'un courant de 15 à 25 ampères, puis de 100 à 200 ampères.

La première série de recherches m'a donné des résultats très médiocres; en réduisant la cavité du four à $4^{cc}$ à $5^{cc}$, et en utilisant le courant maximum de 25 ampères, j'ai obtenu, au voisinage immédiat des électrodes, un fragment de carbure dont le poids ne dépassait pas $0^{gr},4$ à $0^{gr},5$.

Au contraire, j'ai reconnu qu'un courant de 150 ampères et 55 à 60 volts est suffisant pour produire pratiquement de l'uranium, à condition toutefois d'employer un four électrique de dimensions convenables. Le poids du mélange d'oxyde $U^3O^8$ et de charbon employé ne doit pas dépasser $100^{gr}$.

*Réduction des oxydes d'uranium par le magnésium et l'aluminium.* — Si l'on chauffe au rouge dans un courant de gaz inerte un mélange intime d'un oxyde anhydre

---

(1) Aloy, *Bull. de la Soc. Chim.*, 3e série, t. XXV, p. 344.

(2) Moissan, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 1031; t. CXVI, p, 347; t. CXXV, p. 274.

d'uranium et de magnésium ou d'aluminium en poudre, il se produit une réaction très vive dans le cas du magnésium, plus régulière dans le cas de l'aluminium. Après l'expérience, l'on peut constater dans la masse la présence de l'uranium par l'action des acides chlorhydrique ou sulfurique dilués qui dissolvent le métal en donnant des solutions vertes.

Toutefois, il est impossible de séparer le métal de sa gangue, soit par fusion, soit à l'aide des réactifs chimiques.

L'on peut, au contraire, préparer l'uranium métallique par la méthode d'aluminothermie de Goldschmidt : mais il est nécessaire de substituer, à l'oxyde $U^3O^8$ préparé par calcination de l'azotate, l'oxyde $UO^2$ qui est beaucoup plus facile à réduire, et de combiner l'action de la chaleur extérieure avec celle qui est produite par la réaction.

Pour effectuer cette préparation, je plaçais dans un creuset de terre un mélange intime d'oxyde $UO^2$ en excès et d'aluminium en poudre très fine; le mélange bien tassé était porté au rouge, mais à une température insuffisante pour produire la réduction; j'enflammais alors le mélange avec une petite cartouche de Goldschmidt : la réduction s'opérait immédiatement, la masse diminuait beaucoup de volume, et je trouvais au fond du creuset un culot métallique formé par de l'uranium contenant une certaine proportion d'aluminium. Dans différentes analyses, nous avons trouvé des teneurs en aluminium variant de 3,5 à 7 pour 100.

## II. — Recherches sur les sels uraneux [1].

*Combinaisons du chlorure uraneux avec les chlorures alcalins et alcalinoterreux.* — Le chlorure uraneux possède une grande tendance à s'unir aux chlorures alcalins et alcalinoterreux. Néanmoins le seul composé de cet ordre décrit jusqu'à ce jour est le chlorure double d'uranium et de sodium qui a servi à M. Moissan pour préparer l'uranium.

J'ai réussi à produire un certain nombre de composés

[1] Aloy, *Bull. de la Soc. Chim.*, 3e série, t. XXI, p. 264 et p. 613.

analogues et en particulier les sels doubles

$UCl^4, 2KCl, \quad UCl^4, 2LiCl,$
$UCl^4, CaCl^2, \quad UCl^4, BaCl^2, \quad UCl^4, SrCl^2.$

Ces chlorures s'obtiennent avec la plus grande facilité en dirigeant des vapeurs de chlorure uraneux sur le chlorure alcalin ou alcalinoterreux chauffé au rouge.

Ces sels doubles se présentent sous la forme de masses cristallines de couleur vert pâle, fusibles sans émettre de vapeurs. Ils sont déliquescents, mais beaucoup moins altérables que le chlorure uraneux. Leurs solutions sont très acides et refusent de cristalliser quand on les concentre.

Dans les mêmes conditions, le bromure uraneux $UBr^4$ se fixe sur les bromures alcalins KBr et NaBr pour donner naissance à des bromures doubles correspondant à la composition

$UBr^4, 2NaBr. \quad UBr^4, 2KBr.$

**Production à l'état cristallisé de quelques sels uraneux.**

Les sels uraneux insolubles ont été préparés pour la plupart par double décomposition à partir du chlorure uraneux. Cette méthode conduit le plus souvent à des composés amorphes parfois assez mal définis. J'ai cherché à obtenir les plus importants parmi ces sels en suivant une autre voie; j'ai réussi à produire à l'état cristallisé l'arséniate, l'oxalate, le phosphate et le chlorophosphate. Ce dernier sel n'était pas connu avant mes recherches.

*Arséniate uraneux cristallisé.* — J'ai préparé ce sel par deux méthodes : 1° par l'action de la dissolution froide d'acide arsénique sur l'hydrate uraneux récemment précipité; 2° en ajoutant une solution du même acide à une solution d'hydrate uraneux dans l'acide sulfurique de concentration convenable.

La première méthode fournit les meilleurs résultats : l'action d'une solution froide d'acide arsénique sur l'hydrate uraneux donne naissance à un composé de couleur vert pâle cristallisé en aiguilles formant des houppes caractéristiques. Ces cristaux sont inaltérables à l'air et insolubles dans l'eau; ils se dissolvent dans l'acide arsénique.

Leur composition s'accorde avec la formule

$$(AsO^4)^2UH^2, 2H^2O.$$

*Oxalate uraneux cristallisé.* — Les deux méthodes qui m'ont permis de préparer l'arséniate s'appliquent également au cas de l'oxalate, mais ici c'est la première méthode qu'il convient d'employer.

En faisant agir une solution d'acide oxalique sur une solution d'hydrate uraneux dans l'acide sulfurique concentré, on obtient des cristaux d'oxalate uraneux qui affectent la forme de prismes rectangulaires allongés. Ces cristaux, comme ceux d'arséniate, sont inaltérables à l'air et insolubles dans l'eau. Leur composition correspond à la formule

$$(CO^2)^4U, 6H^2O.$$

*Phosphate uraneux cristallisé.* — L'on admettait l'existence d'un phosphate uraneux dans le précipité gélatineux que l'on obtient par l'addition de phosphate de soude en solution à une solution aqueuse de chlorure uraneux. Je me suis assuré, en répétant cette expérience, qu'il est impossible, même après un très grand nombre de lavages, d'enlever l'excès du phosphate alcalin.

Les méthodes que j'avais employées pour préparer l'arséniate et l'oxalate ayant échoué, j'ai réussi à produire le sel cristallisé en transformant le précipité gélatineux par la méthode de congélation de M. Williers. Après une première congélation, le volume du précipité primitif a diminué des trois quarts, mais le phosphate n'est pas cristallisé; il est nécessaire d'opérer cinq ou six congélations successives pour qu'il apparaisse à l'état cristallin au microscope. Sa composition est alors représentée par la formule $(PO^4)^2UH^2, 5H^2O$.

*Chlorophosphate uraneux.* — Le phosphate uraneux, insoluble dans les acides dilués, se dissout assez facilement dans l'acide chlorhydrique concentré en donnant une solution verte qui, évaporée avec précaution, laisse déposer des cristaux de couleur vert foncé constitués par un chlorophosphate uraneux de formule $UH^2(PO^4)^2, UCl^4$.

## III. — Recherches sur les sels uraniques (1).

*Combinaisons du chlorure d'uranyle et des chlorures alcalins.* — Le chlorure d'uranyle $UO^2Cl^2$ s'unit par action directe aux chlorures KCl et NaCl pour donner des sels doubles ; il suffit, pour obtenir ces composés, de diriger des vapeurs de chlorure $UO^2Cl^2$ sur le chlorure alcalin chauffé au rouge. Les chlorures doubles qui prennent ainsi naissance se présentent sous la forme de masses de couleur jaune d'or, fusibles au rouge sans émettre de vapeurs et très solubles dans l'eau. Leur composition s'accorde avec les formules $UO^2Cl^2, 2KCl$ et $UO^2Cl^2, 2NaCl$.

*Chlorhydrate de chlorure d'uranyle.* — Le chlorure d'uranyle $UO^2Cl^2$ est très soluble dans l'eau, et cette solubilité est encore accrue en présence d'acide chlorhydrique. Si l'on forme une solution chlorhydrique saturée de gaz à 15° et qu'on la refroidisse ensuite à — 10°, l'on obtient des cristaux jaunes, miroitants, très altérables, constitués par un chlorhydrate de chlorure d'uranyle de formule $UO^2Cl^2, HCl, 2H^2O$.

*Iodure d'uranyle.* — L'iodure d'uranyle était inconnu. J'ai réussi à le préparer en opérant par double décomposition au moyen de l'azotate d'uranyle déshydraté $(NO^3)^2UO^2, 3H^2O$ et de l'iodure de baryum. L'azotate est dissous dans l'éther anhydre, et à cette solution l'on ajoute de l'iodure de baryum pur et sec en léger excès ; il se forme une liqueur rouge qui, évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux rouges déliquescents, très altérables, d'iodure d'uranyle $UO^2I^2$.

*Cyanure double d'uranyle et de potassium.* — Si l'on ajoute à une solution étendue d'un sel d'uranyle, en particulier, d'acétate, un grand excès de cyanure de potassium solide, l'on obtient un précipité tout d'abord volumineux et amorphe, mais qui bientôt se transforme en une masse

(1) Aloy, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 1541. — *Bull. de la Soc. Chim.*, 3e série, t. XXIII, p. 368.

cristalline constituée par un cyanure double. Les cristaux de ce sel affectent la forme de prismes de couleur jaune pâle très altérables. Leur composition correspond à la formule $UO^2Cy^2, 2KCy$.

*Hydrate uranique cristallisé et hydrate uranique amorphe.* — Pour préparer l'hydrate uranique pur, Ebelmen exposait aux rayons solaires une solution d'oxalate d'uranyle. Dans ces conditions, il se forme un précipité violet d'hydrate uranoso-uranique qui, par oxydation spontanée à l'air, se transforme en hydrate uranique pur. La faible solubilité de l'oxalate d'uranyle rend cette préparation très pénible; on peut la faciliter beaucoup en substituant l'acétate à l'oxalate. Une solution aqueuse de ce sel, additionnée d'éther et exposée à une vive lumière, laisse déposer, en quelques minutes, un précipité violet très abondant.

Ce précipité, bien lavé et maintenu ensuite en suspension dans l'eau, à une température voisine de 100°, se transforme lentement en une masse cristalline jaune pâle constituée par de l'hydrate uranique pur. Les cristaux d'hydrate se présentent au microscope : 1° en tables orthorhombiques rectangulaires avec troncatures sur les quatre angles; par suppression du petit côté, certains affectent la forme de pseudo-hexagones; 2° d'autres cristaux ont l'aspect de prismes orthorhombiques rectangulaires avec une direction principale d'allongement; 3° enfin, il existe des formes de passage entre les deux types.

L'hydrate uranique cristallisé contient une molécule d'eau qu'il conserve dans le vide sec. Sa composition est représentée par la formule $UO^3, H^2O$.

*Hydrate uranique amorphe.* — Le précipité violet d'hydrate uranoso-uranique, dont je viens d'indiquer la préparation, à partir de l'acétate, donne naissance, très rapidement, par oxydation spontanée à l'air, à l'hydrate uranique amorphe de même formule que l'hydrate cristallisé.

**Recherches sur la détermination du poids atomique de l'uranium.**

*Historique.* — Les recherches relatives à la détermina-

tion de l'équivalent ou du poids atomique de l'uranium sont extrêmement nombreuses.

Déjà, en 1813, Schœnberg ([1]), élève de Berzélius, chercha l'équivalent de l'urane par l'analyse du chlorure jaune d'uranium.

En 1824, Arfwedson ([2]) étudia la composition du sulfate double d'urane et de potassium ; il trouva pour équivalent de l'urane le nombre de 5422,99 pour O = 100, qui correspond à un poids atomique U = 256,56 avec les données aujourd'hui admises.

La même année, 1824, Berzélius fit plusieurs déterminations en partant du sulfate double d'urane et d'ammoniaque, du chlorure double d'urane et de potassium et des oxydes uraneux et uraniques. Il trouva des nombres voisins de celui qu'avait indiqué Arfwedson.

Mais toutes ces expériences, ainsi que celles de Péligot (1825) sur le chlorure d'uranium, se rapportent non point au métal, mais à l'oxyde $UO^2$ ; elles constituent de simples essais. Il faut arriver à la découverte de l'uranium, en 1842, pour trouver des recherches un peu précises. Les premières en date sont celles de Péligot ([3]) (1842) sur l'acétate d'uranyle. Les résultats ne sont pas très concordants : « J'adopte, dit Péligot, pour équivalent de l'uranium, 750 pour O = 100, soit 60 pour H = 1, d'après la confiance relative et pour ainsi dire morale que m'inspirent certaines analyses ».

Ce choix d'un multiple exact de l'équivalent de l'hydrogène ne fut pas admis sans conteste. Rammelsberg ([4]) fit de nombreuses analyses et trouva des valeurs assez variables, mais toujours supérieures à celles de Péligot.

Vers la même époque, 1842, Ebelmen ([5]) chercha l'équivalent de l'uranium par l'analyse organique de l'oxalate

---

([1]) SCHÖNBERG, *De conjonctione Chemica ejusque rationibus*. Upsaliæ; 1813.

([2]) ARFWEDSON, *Pogg. Ann.*, t. I, p. 254.

([3]) PÉLIGOT, *Comptes rendus*, t. XXIII, p. 735; t. XXIII, p. 487. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. V, p. 12 ; 3e série, t. XX, p. 341.

([4]) RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, t. LV, p. 1318; t. LVI, p. 125.

([5]) EBELMEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. V, p. 191.

d'uranyle; il fut conduit à adopter le nombre 742,87 pour O = 100, soit 59,43 pour H = 1. Ce nombre rallia le suffrage de Berzélius.

Deux années plus tard, Wertheim ([1]), élève de Mitscherlich, reprit l'étude du problème par la transformation de l'acétate double d'uranyle et de sodium en uranate de sodium. Il trouva pour équivalent du métal 746,36 pour O = 100, soit 59,72 pour H = 1.

En 1846, Péligot entreprit de nouvelles recherches afin d'obtenir une valeur à l'abri de toute critique. Des analyses très nombreuses des deux sels, acétate et oxalate d'uranyle, confirmèrent la valeur 750 pour O = 100 déjà indiquée.

Depuis cette époque, Zimmermann ([2]) est le seul auteur qui se soit occupé du même sujet. Il a trouvé un nombre voisin et un peu inférieur à celui de Péligot.

**Division du sujet.**

La détermination du poids atomique de l'uranium comprend deux problèmes bien distincts : 1° le choix exact du multiple; 2° la recherche du poids absolu de l'atome.

*Choix du multiple.* — Le premier problème paraît aujourd'hui définitivement résolu. Les expériences de Péligot, d'Ebelmen et de Wertheim avaient conduit à admettre, pour l'équivalent de l'uranium, un nombre voisin de 60 pour H = 1, soit 120 pour poids atomique du métal. Cette valeur fut adoptée par tous les chimistes jusqu'à l'époque des travaux de M. Mendeleef ([3]) sur la classification périodique des éléments. Cet auteur, s'appuyant d'une part sur les analogies très étroites que présente l'uranium avec le chrome, le molybdène et le tungstène et, d'autre part, sur l'absence de lacunes dans le système périodique entre Ag = 108 et I = 127, proposa de doubler le poids atomique de l'uranium.

Cette manière de voir souleva tout d'abord quelques

---

([1]) Wertheim, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XI, p. 49.

([2]) Zimmermann, *Deutsche chem. Gesell.*, t. XIV. — *Liebig's Ann.*, t. CCXXXII, p. 273.

([3]) Mendeleef, *Ann. Chem. und Pharm.*, Supplement Band VIII.

objections. La chaleur spécifique du métal, que l'on croyait représentée par 0,0619 d'après Regnault, donnait pour U = 240 un produit 14,8 incompatible avec la loi de Dulong et Petit. En outre, les analogies de l'uranium avec les métaux du groupe du chrome n'avaient pas paru suffisantes à un grand nombre de chimistes, car aucun de ces métaux ne donne de série de sels semblables par leur constitution à la classe des sels d'uranyle.

Aujourd'hui, le doute n'est plus permis; la chaleur spécifique du métal 0,02765 déterminée par Zimmermann conduit, d'après Dulong et Petit, à un poids atomique voisin de 240, et les densités de vapeur du chlorure et du bromure uraneux, qui ont pour valeurs respectivement 13,33 et 19,46, s'accordent bien avec les formules $UCl^4$ et $UBr^4$. Il est assez remarquable qu'un métal aussi lourd que l'uranium donne des composés volatils pour ne point admettre la présence de plusieurs atomes métalliques dans les molécules de ces composés.

Le poids atomique de l'uranium est donc représenté approximativement par le nombre 240.

*Recherche de la valeur absolue de l'atome.* — Le nombre très grand de méthodes employées indique déjà les difficultés éprouvées par les expérimentateurs les plus habiles pour arriver à un degré de certitude suffisant. Toutefois l'écart considérable entre les valeurs trouvées (223,5 à 256,56) ne suffirait pas pour justifier, comme l'ont dit certains auteurs, de nouvelles recherches. Il me paraît, en effet, rationnel d'attribuer à chaque série d'expériences une confiance proportionnelle en quelque sorte à la certitude de la méthode et à la concordance des résultats.

Ainsi je ne crois pas utile de discuter les nombres proposés par Schœnberg, Arfwedson et Berzélius, établis la plupart d'après des analyses trop peu nombreuses et une connaissance trop imparfaite du métal.

Les premières expériences de Péligot en 1842 ne méritent pas beaucoup de crédit; Péligot le reconnaît lui-même dans son travail ultérieur.

Ebelmen est le premier qui se soit préoccupé, en 1842, d'obtenir une valeur absolument rigoureuse. Six analyses en poids de l'oxalate d'uranyle, très concordantes, conduisaient à adopter pour l'équivalent le nombre 59,43 pour H = 1, soit 238,8 pour poids atomique avec les données actuelles. Ce nombre fut admis généralement jusqu'au moment où Péligot démontra que l'oxalate d'uranyle considéré comme pur par Ebelmen contenait un excès d'acide oxalique.

Les expériences de Wertheim (1844) sur l'acétate double d'uranyle et de sodium sont contrôlées par des analyses trop peu nombreuses pour qu'il soit utile d'en discuter le résultat.

Les méthodes très précises que je vais rapporter méritent au contraire beaucoup d'attention.

En 1846, Péligot, pour répondre aux critiques formulées vis-à-vis de ses premières déterminations, reprit l'étude du problème. Il s'adressa, comme précédemment, à l'analyse en poids d'une combinaison et, parmi les sels d'uranyle, il choisit l'acétate et l'oxalate, dont les cristaux peu solubles lui paraissaient présenter toutes les garanties de pureté désirables.

Une des principales objections que l'on peut faire à cette méthode résulte de la connaissance assez imparfaite que l'on possède de l'état hygroscopique des sels. Pour tourner la difficulté, Péligot chercha simplement le rapport entre les poids de carbone et d'uranium contenus dans un poids quelconque de sel. L'équivalent du métal se trouvait ainsi déterminé par rapport à celui du carbone. Les expériences les plus soignées se rapportent à l'oxalate.

Péligot introduisait un poids quelconque du sel dans un tube en verre peu fusible et provoquait ensuite la combustion par un courant d'oxygène pur; puis il dosait l'anhydride carbonique produit par la décomposition de l'oxalate et l'uranium restant dans le tube. Ce procédé a été assez sensible pour dévoiler dans l'oxalate considéré comme pur l'existence de petites quantités d'acide oxalique

en excès. Péligot a reconnu ainsi que l'on doit soumettre le sel à un grand nombre de cristallisations pour l'obtenir à l'état de pureté. Cette simple remarque infirme les expériences d'Ebelmen.

On trouve dans le Mémoire de Péligot quatorze analyses : les sept premières correspondent aux nombres pour O = 100

730, 732, 735, 730, 715, 737, 734;

puis à partir du huitième

745, 752, 749, 751, 753, 751.

« En laissant de côté les premiers nombres, qui se rapportent au sel acide, les derniers confirment, dit l'auteur, le nombre 750 proposé précédemment. »

Dans une seconde série d'expériences portant sur l'acétate d'uranyle, Péligot chercha également le rapport entre les poids de carbone fourni par l'analyse organique et le poids d'uranium dosé à l'état d'oxyde vert; il en déduisit pour valeur de l'équivalent des nombres compris entre 747,7 et 750.

De l'ensemble de ces recherches, Péligot a cru pouvoir conclure que l'équivalent du métal correspond au nombre 750 pour O = 100, soit 60 pour H = 1.

*Critique des expériences.* — Le principe de la méthode de Péligot ne saurait guère admettre de critiques, mais l'application qui en a été faite laisse certains doutes à l'esprit.

Tout d'abord, dans la seconde série d'expériences, l'auteur fait intervenir l'analyse organique; or ce dosage, qui n'a pas permis de déceler les impuretés de l'oxalate uranique, ne saurait servir de base à la détermination rigoureuse d'un poids atomique. En outre, le nombre 750 ne représente pas très bien la moyenne des résultats obtenus.

La première série d'expériences ne semble pas non plus exempte de toute erreur. Sans vouloir prétendre, comme Berzélius, que le nombre 750 a été choisi uniquement parce qu'il est un multiple exact de l'équivalent de l'hydrogène, il est permis d'en discuter la valeur d'après les analyses données par Péligot lui-même. Les huit résultats

dont il tient compte correspondent, en effet, aux nombres

745, 752, 749, 751, 753, 751;

or, le premier de ces nombres est manifestement trop en désaccord avec tous les autres pour rentrer dans la moyenne, qui se trouve ainsi plus élevée.

En outre, l'oxalate pur apparaît comme la limite de cristallisations assez pénibles à cause de la faible solubilité du sel. On peut se demander si ces traitements répétés n'apportent pas une certaine perturbation dans la constitution du sel, qui peut devenir plus ou moins basique?

Une autre cause d'erreur dont Péligot n'a pas tenu compte résulte de l'altérabilité de l'oxalate en présence de la lumière; il suffit d'exposer la solution aqueuse de ce sel quelques minutes au soleil pour remarquer un léger trouble qui se transforme en un précipité très abondant, si l'action se poursuit.

Le dosage de l'uranium lui-même à l'état d'oxyde vert présente des difficultés que Péligot ne soupçonnait pas à cause de la facile dissociation de cet oxyde $U^3O^8$ en $UO^2$ et O.

*Expériences de Zimmermann.* — Les dernières déterminations sont dues à Zimmermann.

Dans un Mémoire publié en 1886, après la mort de l'auteur, trois méthodes sont indiquées :

La première est basée sur la transformation de l'oxyde $UO^2$ en $U^3O^8$ et la transformation réciproque de $U^3O^8$ en $UO^2$.

La deuxième consiste à passer, comme l'avait fait Wertheim, de l'acétate double d'uranyle et de sodium à l'uranate de sodium.

Enfin, une troisième méthode a pour point de départ l'analyse de l'hydrate peruranique.

Ces deux dernières méthodes ne me paraissent pas présenter grand intérêt; la transformation d'un sel double tel que l'acétate d'uranyle et de sodium en un autre sel complexe ne saurait constituer une bonne détermination de poids atomique. Quant à l'hydrate peruranique, sa constitution est trop incertaine pour servir de base à de telles recherches.

La première méthode paraît, au contraire, assez précise. L'oxyde $UO^2$ fonctionne, en effet, dans la plupart des réactions, comme un simple élément; il semble donc rationnel d'essayer de faire la synthèse à partir de ce radical d'un oxyde bien défini. Mais cette méthode est, dans le cas actuel, très délicate; le passage de l'oxyde $UO^2$ soit $U^3O^6$ à l'état de $U^3O^8$, porte sur deux atomes d'oxygène qui pèsent 32 pour un poids de $U^3O^8$ représenté par 848 environ; on voit dès lors qu'une légère erreur dans l'évaluation du poids de l'oxygène entraîne une erreur considérable pour la détermination du poids atomique.

On peut se demander, en outre, si cet oxyde $U^3O^8$ a une existence bien réelle. Les expériences de Zimmermann ont établi qu'il se dissocie dans un gaz inerte en $UO^2$ et oxygène; il faut chauffer l'oxyde $UO^2$ dans l'oxygène et le laisser refroidir dans le même gaz pour avoir une composition identique. L'oxyde $U^3O^8$ serait donc la limite d'oxydation de $UO^2$. Cette limite existe-t-elle réellement? Et si elle existe ne dépend-elle pas de la pression de l'oxygène? Il est bien permis d'avoir des doutes.

Une remarque s'applique à tous les procédés employés jusqu'ici. Le poids atomique a été déduit comme moyenne d'un certain nombre d'expériences. Or, une moyenne ne saurait représenter un nombre exact que si la perte et l'excès sont également possibles. La plupart des méthodes sont propres à donner des résultats ou trop forts ou trop faibles.

M. Hinrichs a démontré ainsi, en reprenant les déterminations de Stas et de Dumas, que la plupart des poids atomiques doivent être considérés comme des limites de courbes tracées en faisant varier considérablement les poids de matière. Péligot et Zimmermann ne semblent pas s'être préoccupés de cette cause d'erreur.

### Nouvelle méthode.

*Choix de la méthode.* — Malgré les progrès réalisés durant ces dernières années dans la préparation de l'uranium, je ne crois pas que le métal soit connu suffisamment

pur pour servir de base à la détermination du poids atomique. Il est donc nécessaire de recourir à l'analyse en poids d'une combinaison : j'ai songé aux sels à acides volatils les plus généralement employés, c'est-à-dire le sulfate et l'azotate. J'ai choisi ce dernier, que l'on peut obtenir très pur à cause de sa grande solubilité dans l'éther.

L'azotate d'uranyle cristallise avec 6 molécules d'eau et en perd 3 dans le vide sec; j'ai vérifié que l'on arrive également à l'hydrate $(NO^3)^2UO^2, 3H^2O$ par l'action d'un courant d'air sec à 0° sur l'azotate ordinaire. J'espérais arriver au sel anhydre en chauffant l'hydrate précédent dans un courant d'air sec à température basse. Le sel perd ainsi assez facilement deux molécules d'eau, mais conserve encore de l'eau de cristallisation, même après l'action prolongée d'un courant d'air sec à 100°. J'ai pensé que l'on ne saurait élever davantage la température sans craindre d'entraîner de l'acide azotique.

J'ai tourné la difficulté en mesurant, dans un poids quelconque d'azotate pur, le rapport entre le poids d'azote dosé en volume par la méthode de Dumas et le poids d'uranium dosé à l'état d'oxyde $UO^2$.

Le volume d'azote étant considérable pour un petit poids d'azotate, son évaluation comporte une grande précision. Quant au dosage de l'uranium à l'état de $UO^2$, il peut être considéré, dans l'état actuel de la Science, comme absolument rigoureux.

L'azotate présente sur l'oxalate l'avantage d'être à peu près inaltérable à la lumière. Une solution aqueuse de ce sel, exposée à la lumière, ne présente pas de trace de décomposition même après plusieurs jours. Néanmoins, j'ai constamment maintenu le sel à l'abri d'une lumière trop vive, en le protégeant avec un voile noir.

Comme deux échantillons d'un même sel provenant d'une même préparation peuvent ne pas être absolument identiques, j'ai cherché à éviter les expériences croisées : le dispositif que j'ai adopté permet de doser l'azote et l'uranium sur le même échantillon de sel.

Je vais décrire successivement : 1° la préparation de l'azotate pur; 2° la disposition de l'appareil pour le dosage de l'azote; 3° la marche d'une expérience; 4° le calcul des poids d'azote et d'uranium. Je ferai ensuite connaître les résultats fournis par la méthode.

*Préparation de l'azotate pur.* — La méthode que j'ai employée consiste à partir de l'azotate pur du commerce et à le purifier. Le produit qui m'a été livré par les fabricants contenait des sels ammoniacaux, provenant sans doute de la transformation des minerais d'uranium en carbonate double d'uranyle et d'ammoniaque, et des traces de sels alcalins.

L'azotate a été chauffé au bain de sable jusqu'à départ à peu près complet de l'acide azotique, puis porté longtemps au rouge dans un creuset de platine; les sels ammoniacaux étaient ainsi complètement chassés, et l'azotate transformé en $U^3O^8$ contenant des traces d'uranates alcalins. Pour éliminer ces derniers, je lavais plusieurs fois à l'acide chlorhydrique dilué, qui dissout les uranates sans attaquer l'oxyde $U^3O^8$.

Cet oxyde était ensuite transformé en azotate par dissolution dans l'acide azotique pur. Après plusieurs cristallisations, l'azotate était dissous dans l'éther pur. Les cristaux provenant de la solution éthérée étaient repris par l'eau et, après de nouvelles cristallisations, je n'ai pu reconnaître, dans l'azotate d'uranyle, aucune trace de métal étranger ni de sel d'uranium autre que l'azotate.

*Description de l'appareil.* — L'appareil servant au dosage de l'azote se composait de trois parties comprenant : 1° un appareil générateur de gaz carbonique; 2° un tube à combustion; 3° un appareil de Dupré pour recueillir l'azote.

Comme producteur d'anhydride carbonique, j'ai pris un tube fermé à un bout et rempli de bicarbonate de sodium pur; ce tube était placé sur une grille et séparé du reste de l'appareil par un petit barboteur. Cette disposition, qui est souvent employée dans les analyses d'azote, devient ici une nécessité si l'on veut opérer le dosage de l'uranium dans le tube à combustion lui-même.

L'emploi du bicarbonate de sodium et du barboteur permet d'avoir un courant prolongé de gaz et d'éviter la rupture du tube à combustion. Ce dernier se composait d'un tube en verre peu fusible d'une longueur de 80^cm^ à 85^cm^; dans la partie du tube la plus rapprochée de l'appareil producteur de $CO^2$, je disposais plusieurs tampons de cuivre formant une colonne de 15^cm^ environ, puis à la suite, en laissant un faible intervalle, une nacelle contenant l'azotate sur lequel je voulais opérer. La nacelle elle-même était entourée d'un petit tube de platine; l'avantage de ce dispositif consiste à pouvoir enlever le tube de platine et la nacelle après la combustion et de doser l'uranium et l'azote sur un même échantillon de sel. Enfin, une colonne de cuivre réduit, longue de 40^cm^ environ, servait à décomposer les oxydes de l'azote. Cette partie du tube était entourée de clinquant.

L'appareil permettant de recueillir l'azote était construit suivant les indications de Dupré; il se composait de deux réservoirs mobiles sur des tiges et reliés par un tube en caoutchouc. La capacité de chaque réservoir était 185^cc^. Une petite cuve à eau permettait le facile transvasement des gaz. Enfin, l'étanchéité de l'appareil était assurée par de bons bouchons en caoutchouc et des raccords maintenus par des ligatures.

*Expériences.* — Avant d'expérimenter sur l'azotate, il m'a paru utile de vérifier : 1° qu'il était possible ainsi de décomposer complètement l'azotate d'uranyle; 2° que les oxydes de l'azote étaient complètement décomposés par la colonne de cuivre réduit.

Le premier point a été facilement vérifié en chauffant l'azotate contenu dans une nacelle dans le tube à combustion traversé par un courant d'anhydride carbonique. Après avoir porté le tube au rouge, le sel était complètement transformé en oxyde vert.

Pour vérifier le second fait, j'ai chauffé dans le tube à combustion deux nacelles contenant de l'azotate d'argent. Après passage sur le cuivre porté au rouge, les produits

de destruction ont été recueillis d'abord dans l'appareil de Dupré sur une dissolution de potasse, puis dans une éprouvette graduée; après une première lecture, j'ai vérifié que le volume de gaz ne variait pas par l'introduction d'un cristal de sulfate ferreux; il ne s'était donc pas produit de composés nitreux.

J'ai reconnu cependant, en poursuivant mes recherches, qu'il est nécessaire d'élever fortement la température dans la partie du tube qui correspond au cuivre réduit et d'opérer, en outre, la combustion assez lentement. Dans une des premières expériences où ces précautions avaient été négligées, la décomposition n'a pas été complète.

*Marche d'une expérience.* — Après avoir placé, dans la nacelle entourée par le tube de platine, un poids d'azotate partiellement deshydraté, qu'il n'est pas utile de connaître, je chauffais le tube à bicarbonate d'abord sur toute sa longueur pour bien chasser l'air, puis de façon à avoir un dégagement régulier de gaz. Au bout d'un temps assez long, mais qui était bien diminué en faisant le vide dans l'appareil, tout l'air était chassé dans le barboteur et dans le tube à combustion; pour le constater, je mettais en communication avec l'appareil de Dupré, rempli au préalable par une solution de potasse. Je vérifiais que le gaz dégagé était complètement absorbé. Cette absorption n'était pas toujours immédiate; je la favorisais en établissant une légère pression.

Dès que le gaz était complètement absorbable par la potasse, je chauffais au rouge les deux colonnes de cuivre placées de part et d'autre de la nacelle, puis, avec beaucoup de précaution, la partie du tube à combustion correspondant à cette dernière. L'emploi de l'azotate deshydraté et du tube de platine permettait de bien régulariser la chauffe et d'éviter toute projection de substance.

Dès que le volume d'azote contenu dans l'appareil de Dupré paraissait invariable, je chauffais au rouge le tube de platine et la nacelle; après cinq à six minutes, tout l'azote était chassé, et le gaz deve-

nait de nouveau entièrement absorbable par la potasse.

*Dosage de l'azote.* — Le gaz contenu dans l'appareil de Dupré était recueilli dans une éprouvette divisée en dixièmes de centimètre cube avec toutes les précautions nécessaires pour éviter toute fuite de gaz. Au lieu de recueillir l'azote sur l'eau comme on le fait habituellement, j'ai préféré remplir l'éprouvette graduée avec une solution faible de potasse afin de diminuer la durée de l'expérience. Après avoir retourné plusieurs fois l'éprouvette fermée avec le pouce, je la plongeais dans un vase rempli d'eau à la température ordinaire du laboratoire. Pendant la lecture, ce vase était contenu lui-même dans une large éprouvette pleine d'eau à la même température. Pour éviter tout réchauffement direct, je maintenais l'éprouvette graduée avec une pince en bois.

Voici un exemple de calcul du poids d'azote :

| | gr |
|---|---|
| Tare = tube + nacelle | + 1,928 |
| Tare = tube + nacelle + nitrate | + 1,644 |
| — Poids du nitrate qui n'intervient pas directement | 0,284 |
| Volume d'azote mesuré | 15cc,25 |
| Hauteur barométrique corrigée | 755,15 |
| Température de l'eau | 16° |
| Température ambiante | 17° |

Le poids de l'azote est donné par la formule

$$P = 0{,}0012511 \times v \times \frac{1}{1+\alpha t} \times \frac{H-f}{760} \quad (^1).$$

$H_0$ est donné en fonction de $H_{17}$ par les Tables de Delcros contenues dans l'*Agenda du Chimiste;* on trouve :

$$H = 755^{mm},15 - 2{,}06 = 753^{mm},09.$$

D'autre part, les Tables de Broche et Regnault indiquent, pour la valeur de $f$,

$$13^{mm},5; \quad \text{donc} \quad H - f = 739^{mm},6.$$

En faisant le calcul on trouve, pour le poids de l'azote,

$$P = 0^{gr},0176.$$

J'ai voulu voir si ce calcul ne comportait pas une légère erreur provenant de l'inégale solubilité de l'azote et de

(1) J'ai pris pour poids du centimètre cube d'azote chimique le nombre proposé par Ramsay et lord Rayleigh.

l'oxygène. L'eau en contact avec l'atmosphère dissout, en effet, l'oxygène comme si elle était en présence d'une atmosphère indéfinie de ce gaz exerçant une pression égale à $\frac{1}{5}$ de la pression observée. Le coefficient de solubilité de l'oxygène étant, à zéro, 0,041, la quantité d'oxygène dissous dans un litre d'eau à zéro est

$$1^{\text{lit}} \times 0{,}041 \times \tfrac{1}{5} \times \tfrac{760}{760}, \text{ soit } 0^{\text{lit}},0082.$$

La quantité d'azote dissous dans les mêmes conditions est

$$1^{\text{lit}} \times 0{,}020 \times \tfrac{4}{5} \times \tfrac{760}{760}, \text{ soit } 0^{\text{lit}},016,$$

0,020 étant le coefficient de solubilité de l'azote à 0° et à $760^{\text{mm}}$. Or, en présence d'une atmosphère d'azote pur, l'eau dissout dans les mêmes conditions $0^{\text{lit}},020$ de ce gaz : il en résulte que l'équilibre est rompu et qu'une partie du gaz dissous tend à rentrer dans l'éprouvette. Dans l'expérience actuelle, cette cause d'erreur ne peut être déterminée que d'une façon expérimentale, car on ne connaît pas les coefficients de solubilité des éléments de l'atmosphère dans les solutions diversement concentrées de potasse. On sait simplement que la solubilité de l'azote et de l'oxygène est moindre en présence des alcalis.

J'ai cherché la quantité d'oxygène qui aurait pu entrer dans l'éprouvette pendant l'expérience en faisant agir le pyrogallate de potasse pendant un temps suffisant. Je me suis assuré ainsi que l'erreur pouvant résulter de cette cause est absolument négligeable.

*Dosage de l'uranium.* — La combustion terminée, je retirais avec précaution le tube de platine contenant la nacelle et je le chauffais au rouge dans un courant d'hydrogène; après refroidissement dans le même gaz, l'oxyde $U^3O^8$ résultant de la décomposition de l'azotate était transformé en $UO^2$. Je chauffais de nouveau cet oxyde au rouge dans l'hydrogène après la première pesée, afin de vérifier que la transformation avait été complète. Les poids du tube en platine et de la nacelle ayant été déterminés par une expérience préalable, j'en déduisais immédiatement par différence le poids de l'oxyde $UO^2$ et, par suite, celui de l'uranium.

Dans l'expérience déjà citée, où le volume d'azote était 15cc,25, le poids de $UO^2$ a été 0gr,169.

*Résultats.* — Connaissant d'une part le poids d'azote et d'autre part le poids d'uranium contenus dans un même poids d'azotate, le poids atomique de l'uranium se trouve déterminé par rapport à celui de l'azote. Ce dernier, qui est l'un des poids atomiques fondamentaux, a pour valeur 14,04 pour O = 16.

J'ai fait varier les poids de substance autant que me le permettaient les dimensions de l'appareil. Huit expériences concordantes m'ont donné les résultats suivants :

| Numéros des expériences. | Volumes d'azote en centimètres cubes. | Poids atomique de l'uranium. |
|---|---|---|
| 1 | 15,25 | 239,3 |
| 2 | 33,5 | 239,4 |
| 3 | 38,0 | 239,6 |
| 4 | 52,5 | 239,3 |
| 5 | 81,25 | 239,4 |
| 6 | 125,5 | 239,5 |
| 7 | 151,25 | 239,4 |
| 8 | 165 | 239,4 |

En examinant ces nombres, on voit qu'ils sont répartis à peu près également de part et d'autre de 239,4, et cela quel que soit le poids d'azotate employé. Ce résultat doit être attribué à la grandeur du poids atomique de l'uranium, qui rend les erreurs d'expériences très peu sensibles. Il est donc légitime, en l'absence d'une limite, d'adopter pour poids atomique de l'uranium la valeur moyenne 239,4 qui se retrouve dans plusieurs expériences.

Le Tableau suivant résume les résultats trouvés par les divers expérimentateurs. Ces résultats ont été calculés d'après les données actuelles pour O = 16.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1824 | Arfwedson | 256,56 | | |
| 1824 | Berzélius | 256,16 | | |
| 1825 | Péligot | 236,70 | 237,77 | 240,00 |
| 1832 / 1835 | Rammelsberg | 241,00 | 250,70 | 241,00 |
| 1842 | Ebelmen | 237,17 | | |
| 1844 | Wertheim | 233,50 | | |
| 1846 | Péligot | 240,00 | | |
| 1885 | Zimmermann | 239,02 | 238,90 | |
| 1899 | Aloy | 239,40 | | |

*Le Gérant :* GAUTHIER-VILLARS.

# SUR LES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES MIXTES ET LEUR APPLICATION A DES SYNTHÈSES D'ACIDES, D'ALCOOLS ET D'HYDROCARBURES (1);

PAR M. V. GRIGNARD.

De toutes les combinaisons organométalliques actuellement connues, les seules qui aient pu servir jusqu'ici de bases à des méthodes de synthèse sont celles du sodium, du mercure et surtout celles du zinc. Encore les deux premiers groupes n'ont-ils pu être utilisés que dans un petit nombre de cas et sans conduire à des méthodes susceptibles d'une grande généralisation (2). Il n'en est plus de même pour les combinaisons organozinciques qui, depuis les belles recherches de Frankland, ont constitué pendant près d'un demi-siècle, entre les mains des chimistes, un merveilleux instrument de synthèse. Il suffit, pour en témoigner, de rappeler les noms de Wurtz, de Frankland et Duppa, de Freund, de Boutlerow, de Reformatsky, de Wagner et de Saytzeff qui, dans cet ordre d'idées, sont restés attachés à des méthodes classiques.

Mais, quelle que soit l'importance des résultats acquis, ces méthodes ne laissent pas cependant de donner prise à des critiques assez sérieuses. On peut dire, en effet, d'une façon générale, que, lorsqu'on peut éviter la préparation préalable des composés organozinciques, les rendements sont médiocres, sinon dérisoires (exception faite toutefois pour l'application de la méthode de Saytzeff avec l'iodure ou le bromure d'allyle); dans les autres cas où cette prépa-

(1) Ce Mémoire a été publié avec quelques détails complémentaires comme *Thèse de Doctorat* (Lyon, juillet 1901).

(2) Je laisse de côté ici les composés du type éther acétylacétique sodé et les cyanures métalliques qui présentent un caractère particulier et une importance considérable.

ration est nécessaire, elle entraîne, comme on sait, une manipulation assez longue, difficile et même dangereuse, en raison de la facilité avec laquelle s'enflamment les composés organozinciques.

Aussi était-il du plus grand intérêt de remplacer ces composés par d'autres, faciles à préparer directement, plus maniables et présentant des aptitudes réactionnelles au moins égales. Mais les nombreuses recherches entreprises sur les combinaisons organiques des différents métaux n'avaient fourni aucune indication dans ce sens, et le zinc semblait devoir rester sans partage le métal par excellence des synthèses au moyen de combinaisons organométalliques.

En 1898, M. Ph. Barbier ([1]), employant la méthode de Saytzeff, fit réagir sur la méthylhepténone naturelle

$$CH^3-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-CO-CH^3$$

l'iodure de méthyle en présence du magnésium. Il obtint un alcool tertiaire, le diméthyl-2-6 heptène-2 ol-6

$$CH^3-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}(OH)-CH^3$$

d'après le processus habituel de la méthode employée. Seulement, il y avait là un fait nouveau. En effet, d'une part, les combinaisons organozinciques, en réagissant sur les cétones, ne donnent pas d'alcools tertiaires ([2]), et d'autre part, la méthode de Saytzeff ne s'applique pas aux cétones en $—CO-CH^3$, qui se condensent généralement avec perte d'eau ([3]); il n'y a qu'une seule exception, c'est lorsque l'éther halogéné introduit en réaction est le bromure ou l'iodure d'allyle.

Il était donc particulièrement intéressant de rechercher

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 110.
([2]) G. Wagner et A. Saytzeff, *Liebig's Ann.*, t. CLXXV, p. 361.
([3]) A. Tschebotareff et A. Saytzeff, *J. für prakt. Ch.*, p. 194; 1886.

dans quelle mesure cette réaction pouvait être généralisée; d'étudier, en un mot, quels avantages pouvait présenter la substitution du magnésium au zinc, et, sur les conseils de mon maître, j'entrepris ce travail.

Je reconnus bientôt que le magnésium présentait une facilité de réaction supérieure à celle du zinc qui permettait de l'employer dans beaucoup de cas où le zinc ne réagissait pas, mais qui, par contre, rendait la réaction souvent difficile à régler et déterminait presque toujours la production abondante de produits de polymérisation.

Je songeai alors à revenir à la méthode de Wagner, c'est-à-dire à préparer isolément les combinaisons organomagnésiennes. Les faits déjà connus sur ce sujet n'étaient cependant guère encourageants.

Les études les plus récentes sur les composés organométalliques du magnésium sont celles de Löhr (1), de Fleck (2) et de Waga (3). Elles ont montré que ces composés sont des corps solides, extrêmement altérables, réagissant avec incandescence sur l'eau et sur l'alcool, s'enflammant dans l'air et même dans le gaz carbonique secs, et insolubles dans les dissolvants neutres, sauf dans un mélange anhydre d'éther et de benzène. Même dans ce véhicule, ils se prêtaient très mal aux réactions et ne paraissaient nullement capables de remplacer les combinaisons zinciques; d'ailleurs on ne pouvait les obtenir convenablement qu'en chauffant en tube scellé les iodures alcooliques avec l'amalgame de magnésium, ce qui limitait encore singulièrement leur emploi.

Mais autrefois, Frankland (4) et Wanklyn (5) avaient essayé, pour la préparation des composés organozinciques, une méthode particulière qui consiste à chauffer en vase

---

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCLXI, p. 72.
(2) *Idem*, t. CCLXXVI, p. 129.
(3) *Idem*, t. CCLXXXII, p. 320.
(4) *Philos. Transactions*, p. 412; 1859.
(5) *J. of the chem. Society*, p. 125; 1861.

clos le zinc et l'iodure alcoolique en présence d'éther anhydre. Ils obtinrent en solution dans l'éther les composés

$$Zn(CH^3)^2, O(C^2H^5)^2 \quad \text{et} \quad Zn(C^2H^5)^2, O(C^2H^5)^2,$$

qui présentent très sensiblement les propriétés habituelles de

$$Zn(CH^3)^2 \quad \text{et} \quad Zn(C^2H^5)^2;$$

mais malheureusement cette réaction était très incomplète et il restait une masse solide abondante qu'il fallait distiller, comme dans les procédés ordinaires, pour achever la séparation du composé organométallique.

Avec un métal tel que le magnésium, plus électropositif que le zinc et d'affinités plus vives, on pouvait s'attendre à ce que la réaction précédente se fît plus aisément et plus complètement. C'est, en effet, ce qu'a montré l'expérience, puisque j'ai constaté qu'en présence d'éther anhydre le magnésium attaque l'iodure de méthyle à la température ordinaire et que cette réaction, qui est totale, conduit uniquement à un produit soluble dans l'éther.

J'ai été ainsi amené à préparer un certain nombre de nouvelles combinaisons organomagnésiennes que le présent Mémoire a pour but de faire connaître, ainsi que quelques-unes de leurs applications.

Pour la commodité de l'exposition, je diviserai ce Travail en cinq Chapitres. Dans le premier, je présenterai l'état actuel de mes recherches sur les combinaisons organomagnésiennes; dans les deuxième, troisième et quatrième, j'étudierai l'action de ces combinaisons sur les aldéhydes, les cétones et les éthers-sels; enfin le cinquième Chapitre sera consacré à l'étude de quelques hydrocarbures obtenus au cours des recherches précédentes.

## CHAPITRE I.

### COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES MIXTES.

*Préparation.* — Supposons, par exemple, que nous

voulions faire réagir l'iodure de méthyle sur le magnésium. L'appareil, très simple, se compose d'un ballon d'environ 1 litre de capacité, surmonté d'un bouchon percé de deux trous qui portent, le premier, un tube à brome, et le second, un tube coudé permettant de le relier à un bon réfrigérant ascendant.

Tout le système étant bien sec, on met dans le ballon un atome ($24^{gr}$) de magnésium en tournure [1] et on l'adapte au reste de l'appareil. D'autre part, on a fait un mélange à volumes égaux d'une molécule de l'éther halogéné considéré et d'éther parfaitement anhydre; on en fait tomber au moyen du tube à brome 40 à $50^{cc}$ sur le magnésium. Presque immédiatement on voit apparaître en différents points, autour du magnésium, un louche brunâtre (blanc dans le cas des éthers bromhydriques) accompagné d'une très faible effervescence. Puis la réaction s'étend rapidement, des flocons blancs apparaissent et tout le liquide entre en vive ébullition. On fait alors tomber en deux ou trois fois 250 à $300^{gr}$ d'éther anhydre et l'on refroidit en même temps le ballon, s'il y a lieu, par un courant d'eau froide. L'ébullition se calme, les flocons blancs augmentent encore pendant un instant, puis disparaissent presque instantanément, la liqueur redevient parfaitement limpide et la réaction reprend avec une énergie nouvelle. Il n'y a plus qu'à l'entretenir en faisant tomber goutte à goutte le reste du mélange réactionnel; dans ces conditions, la dissolution du magnésium se poursuit régulièrement et il en disparaît très exactement un atome par molécule d'iodure de méthyle introduite. Pour parachever la réaction, il suffit de chauffer pendant une demi-heure au bain-marie et il ne reste plus alors dans le ballon qu'une solution très fluide et à peu près incolore

(1) La tournure de magnésium que j'emploie de préférence a $3^{mm}$ de largeur et $0^{mm},6$ d'épaisseur. Tourné sous ces dimensions, le métal ne donne pas un ruban, mais se déchire sous l'outil en copeaux très déchiquetés et présentant par suite une grande surface.

tenant en suspension une poussière noire très ténue constituée par une trace de fer qui existe comme seule impureté dans le magnésium employé ([1]).

J'ai constaté que la même réaction se produisait, et dans les mêmes conditions sensiblement que pour l'iodure de méthyle, avec les iodures d'isopropyle, de butyle tertiaire et d'hexyle secondaire, avec les bromures d'éthyle, de propyle, d'isobutyle, d'isoamyle et de benzyle, et il est vraisemblable qu'elle doit avoir lieu avec beaucoup d'autres éthers halogénés des alcools. Bien plus, j'ai reconnu qu'on obtenait encore les mêmes résultats avec le bromobenzène et le bromonaphtalène, ce qui semble indiquer que les éthers hologénés des phénols peuvent, d'une façon générale aussi, entrer en combinaison avec le magnésium. J'étudie actuellement cette nouvelle série de composés en collaboration avec M. Tissier; je ne m'occuperai ici que des premiers.

La solution éthérée obtenue comme il vient d'être dit s'altère à l'air humide et réagit violemment sur l'eau avec formation de magnésie; le gaz carbonique sec l'attaque en donnant un précipité cristallin; enfin, elle réagit énergiquement sur les aldéhydes, les cétones, les éthers-sels, les chlorures et les anhydrides d'acides, etc. Comme la vapeur d'éther la protège suffisamment contre le retour de l'air extérieur, il est inutile d'opérer dans un gaz inerte, et l'on peut la soumettre telle quelle, sans modifier l'appareil producteur, aux différentes réactions effectuées jusqu'à présent avec les composés organozinciques.

Mais avant d'entrer dans le détail des applications des combinaisons organomagnésiennes, une question se pose tout d'abord : c'est l'étude des propriétés les plus immédiates de ces nouveaux composés et la recherche de leur constitution.

Voyons donc en premier lieu quelles sont les formules

---

([1]) Ce magnésium titre 99,2 à 99,4 pour 100.

qui permettent d'expliquer la réaction précédente entre un atome de magnésium et une molécule d'éther halogéné. Il y en a deux :

I.............. $CH^3I + Mg = CH^3MgI$
II............. $2CH^3I + 2Mg = (CH^3)^2Mg, MgI^2$.

Il est évident, en effet, que dans la seconde réaction nous ne pouvons avoir $(CH^3)^2Mg + MgI^2$ ; les recherches de Löhr (1) et de Fleck (2) ont montré que le magnésium méthyle était un corps solide insoluble ou très peu soluble dans l'éther; d'autre part, l'iodure de magnésium est lui-même extrêmement peu soluble dans l'éther anhydre (j'ai trouvé 0,198 pour 100 à 17°); nous aurions pour chacune de ces raisons un précipité.

Nous nous trouvons donc en présence de deux formules comme dans le cas des combinaisons organozinciques : la formule de Frankland et celle de Gladstone et Tribe (3).

Quelle que soit celle que nous adoptions, il est un fait certain, c'est qu'elles conduisent toutes deux à cette conséquence que par l'action de l'eau nous devons recueillir une molécule d'hydrocarbure saturé (de méthane dans le cas considéré) par molécule d'éther halogéné employé :

$$2CH^3MgI + 2H^2O = 2CH^4 + MgI^2 + Mg(OH)^2$$
$$(CH^3)^2Mg, MgI^2 + 2H^2O = 2CH^4 + MgI^2 + Mg(OH)^2$$

Il était utile de faire au préalable cette constatation.

*Action de l'eau.* — Pour étudier l'action de l'eau, j'ai fait réagir, sur 2gr de tournure de magnésium, l'iodure de méthyle, en léger excès, de façon que la dissolution du métal soit absolument complète. J'ai opéré dans l'appareil précédemment décrit et, lorsque la réaction a été terminée, j'ai chassé, aussi bien que possible, l'air qui

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCLXI, p. 72.
(2) *Liebig's Ann.*, t. CCLXXVI, p. 129.
(3) *Chem. Society*, p. 448; 1873.

pouvait rester en distillant rapidement une certaine quantité de l'éther employé, sans refroidir le réfrigérant.

D'autre part j'avais disposé à la suite l'un de l'autre deux flacons, le premier vide, le second constituant un barboteur à acide sulfurique adapté par son tube de dégagement au récepteur à potasse d'un appareil à dosage d'azote. Dans le système ainsi constitué, j'ai fait passer un courant de gaz carbonique jusqu'à disparition complète de l'air, puis j'ai mis le flacon vide en communication avec l'extrémité libre du réfrigérant qui terminait le ballon contenant le composé organométallique.

Mon appareil se trouvait alors constitué de la manière suivante : 1° le ballon où s'était effectuée la réaction; 2° un réfrigérant ascendant; 3° un flacon vide refroidi jouant le rôle de flacon de sûreté et de condenseur pour l'éther entraîné; 4° un flacon laveur à acide sulfurique chargé d'arrêter les dernières portions d'éther; 5° le récepteur à potasse. Ce dernier appareil, grâce à son dispositif bien connu, me permettait de faire varier avec la plus grande facilité la pression dans tout l'ensemble et par suite d'introduire très aisément de l'eau sur le composé organométallique et de recueillir les gaz dégagés.

J'ai donc fait tomber de l'eau, peu à peu, au moyen du tube à brome, et, lorsque la décomposition a été terminée, j'ai balayé tout l'appareil par un courant de gaz carbonique.

J'ai recueilli ainsi 1690$^{cc}$ de gaz, la théorie exigeant environ 1850$^{cc}$, soit 91 pour 100. C'est du méthane sensiblement pur. En effet, l'absorption par l'alcool amylique, faite d'après les indications de Friedel et Gorgeu [1] donne un coefficient voisin de $\frac{1}{2}$ (0,45), et il reste un résidu non absorbable de 2,5 pour 100.

L'analyse eudiométrique du gaz régénéré de la solution

(1) *Comptes rendus*, p. 592; 1898.

amylique a donné les résultats suivants : volume du gaz, 2,22; oxygène, 9,60; après explosion, 7,69; après potasse, 5,66; d'où : vol. disparu V = 4,13, $CO^2$ = 2,03, $H^2O$ = 3,82, ce qui conduit à la formule $C^{1,015}H^{3,82}$, ou sensiblement $CH^4$.

On a en outre

| | $\frac{V}{CO^2}$ = 2,03 | $\frac{V}{H^2O}$ = 1,08 | $\frac{V}{gaz}$ = 1,86 |
|---|---|---|---|
| Calculé pour $CH^4$.. | 2,00 | 1,00 | 2,00 |

De même l'éthylbromure de magnésium donne de l'éthane pur. L'action de l'eau se passe donc bien conformément aux prévisions théoriques.

*État libre.* — Occupons-nous maintenant d'isoler le méthyliodure de magnésium.

Si l'on distille l'éther au bain-marie, il reste une masse grisâtre extrêmement visqueuse qui retient énergiquement l'éther. Le chauffage pendant deux jours à 50° sous une pression de 10 à 12$^{mm}$ ne modifie pas sensiblement son aspect; j'ai alors élevé la température à 80° et continué de chauffer pendant trois jours en agitant fréquemment pour renouveler les surfaces.

Dans ces conditions, les portions disséminées sur les parois du ballon sous une faible épaisseur se sont bien desséchées en prenant une teinte légèrement jaunâtre, mais la couche inférieure est encore constituée par un mastic qu'il est impossible d'extraire sans casser le ballon.

La portion desséchée s'altère rapidement à l'air en s'échauffant fortement, et elle réagit avec une grande violence sur l'eau.

Soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants : matière, 0,3487; $P^2O^7Mg^2$, 0,1780; matière, 0,5179; Ag I, 0,5767; d'où

| | Trouvé. | Calculé pour $CH^3MgI + \frac{2}{3}O(C^2H^5)^2$. |
|---|---|---|
| Mg.................. | 11,03 | 11,14 |
| I.................... | 60,17 | 58,99 |

L'éthylbromure de magnésium chauffé pendant douze heures, au bain-marie bouillant, sous une pression de $12^{mm}$, a donné des résultats analogues : matière, 1,2618; $P^2O^7Mg^2$, 0,8598 ; matière, 0,3642; Ag Br, 0,4247; d'où

| | Trouvé. | Calculé pour $C^2H^5MgBr + 2^{gr}O(C^2H^5)^2$. |
|---|---|---|
| Mg.................. | 14,73 | 14,91 |
| Br.................. | 49,62 | 49,69 |

Il faut chauffer ces combinaisons dans le vide et pendant plusieurs jours au voisinage de 150° pour les débarrasser complètement de leur éther.

Elles se présentent, à l'état sec, sous forme de masses grisâtres, caverneuses, dont l'aspect rappelle la baryte caustique. Comme je l'ai déjà dit, elles s'altèrent rapidement à l'air en s'échauffant fortement et réagissent sur l'eau avec violence, mais sans incandescence, même lorsqu'on projette à leur surface quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Elles ne sont plus sensiblement solubles dans l'éther anhydre. Sous cette forme ces composés paraissent identiques à ceux obtenus par Löhr (1) en faisant réagir les iodures de méthyle ou d'éthyle sur le magnésium en tube scellé. A la vérité, comme nous le verrons tout à l'heure, ils résistent moins à l'action de la chaleur, mais ce fait doit vraisemblablement être attribué à leur structure poreuse due au dégagement de l'éther pendant la dessiccation.

L'énergie avec laquelle les composés précédents retiennent l'éther permet de supposer qu'ils contiennent une molécule d'éther qui joue le rôle de l'eau de cristallisation. Et ceci n'a rien d'étonnant si l'on remarque la similitude de structure qui existe entre ces corps et l'éther

$$Mg\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown I\end{matrix} \quad \left(\text{ou } Mg\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}\right) \quad \text{et} \quad O\begin{matrix}\diagup C^2H^5\\ \diagdown C^2H^5\end{matrix}.$$

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCLXI, p. 72

C'est un fait analogue à celui observé par Frankland [1] qui, en préparant le zinc méthyle en présence d'oxyde d'éthyle et même d'oxyde de méthyle, obtint les combinaisons $Zn(CH^3)^2, O(C^2H^5)^2$ et $Zn(CH^3)^2, O(CH^3)^2$. Cette constitution des éthers-oxydes n'est pas sans importance dans la réaction que nous étudions; en effet, en présence d'autres dissolvants neutres comme le benzène ou la ligroïne, les éthers halogénés n'attaquent pas le magnésium, tandis que, au contraire, la réaction se fait très bien dans les différents éthers oxydes, comme je l'ai constaté avec l'oxyde mixte de méthyle et d'isoamyle et même avec l'anisol.

En outre cette molécule d'éther de cristallisation paraît jouer un rôle important au point de vue des propriétés physiques; c'est elle qui donne à l'ensemble sa solubilité dans l'éther. Nous avons vu, en effet, un peu plus haut, que le composé organométallique débarrassé de l'éther n'est plus sensiblement soluble dans ce solvant. Mais l'éther de cristallisation n'intervient en rien dans les réactions chimiques et nous n'aurons pas à nous en occuper à ce sujet.

*Action de la chaleur sur les combinaisons organomagnésiennes.* — Löhr [2] avait pu chauffer ses combinaisons iodométhylée ou iodéthylée du magnésium jusqu'à 330° sans décomposition. Il n'en est plus de même ici.

Chauffé progressivement au bain d'huile, le méthyliodure de magnésium se décompose brusquement vers 255° en dégageant des fumées blanches et d'abondantes vapeurs violettes d'iode; il distille en même temps une très faible quantité d'un liquide visqueux souillé d'iode. Les vapeurs qui se dégagent et que je n'ai pu recueillir, par suite de la violence de la décomposition, présentent

(1) *Philos. Transactions*, p. 412; 1859.
(2) *Loc. cit.*

une réaction acide; elles contiennent sans doute de l'acide iodhydrique.

J'ai été plus heureux avec l'éthylbromure de magnésium. Cette combinaison, desséchée au bain-marie, dans le vide, puis chauffée progressivement, dégage à partir de 200° des gaz mélangés d'un peu d'éther et des fumées peu intenses que j'ai recueillies sur le mercure. A 300°, il se produit une violente décomposition. absolument comme dans le cas précédent, avec fumées abondantes acides et distillation de quelques gouttes d'un liquide brun.

Lorsque cette décomposition a cessé, j'ai encore chauffé le ballon jusqu'à 350°, mais il ne s'est plus rien dégagé. Le contenu du ballon n'a pas changé d'aspect. Le gaz recueilli entre 200° et 300° a été soumis à l'analyse.

L'absorption par l'alcool amylique est très irrégulière; le coefficient, qui est de 2,28 pour le premier centimètre cube, tombe à 0,2 à partir du huitième et reste alors sensiblement constant. L'eau en absorbe à peu près un tiers $\left(\frac{33,9}{99,8}\right)$ qui doit être constitué surtout par de la vapeur d'éther.

Le résidu traité par le brome a fourni les résultats suivants : vol. primitif, 65,90; après Br, 19,00; d'où : carbures incomplets, 46,9; soit : 71,17 pour 100 en volume.

Pour l'analyse eudiométrique, j'ai absorbé le gaz par l'alcool absolu en excès et je l'ai régénéré de cette solution.

Voici les résultats obtenus : gaz, 42,6; oxygène, 227,8; après explosion, 177,8; après KOH, 95,8; d'où : vol. disparu : $V = 92,6$, $CO^2 = 82$, $H^2O = 100$; ce qui conduit à la formule $C^{41}H^{100}$ ou sensiblement $C^4H^{10}$ ou $C^2H^5$.

Mais en considérant les rapports des volumes qui entrent en jeu, on reconnaît immédiatement que la molécule doit être représentée par $C^2H^5$ et non par $C^4H^{10}$. On a en

effet

| | $\frac{V}{CO^2}$ | $\frac{V}{H^2O}$ | $\frac{V}{gaz}$ |
|---|---|---|---|
| | = 1,129 | = 0,926 | = 2,174 |
| Calculé pour $C^2H^5$.. | 1,125 | 0,900 | 2,25 |
| » $C^4H^{10}$.. | 0,875 | 0,700 | 3,5 |

Le gaz analysé se trouve donc être un mélange à volumes égaux d'éthane et d'éthylène.

Pour contrôler ce fait, j'ai régénéré une nouvelle portion de gaz de sa solution alcoolique et je l'ai traité par le brome. Sur $27^{cc},3$, $13^{cc}$ ont été absorbés, c'est-à-dire un peu moins de la moitié. Mais il n'y a rien d'étonnant à ce que cette proportion varie avec la quantité d'eau introduite, l'éthylène étant à peu près deux fois plus soluble que l'éthane dans l'alcool absolu et trois fois plus dans l'eau.

J'ai vérifié enfin que le résidu qu'on obtient quand on traite le gaz, simplement lavé, par le brome, était bien de l'éthane. J'ai trouvé que ce résidu contenait environ un tiers de son volume d'éthane et que le reste était un gaz non hydrocarboné, vraisemblablement de l'air. Il ne paraît pas y avoir d'hydrogène libre.

En résumé le gaz dégagé par l'éthylbromure de magnésium entre 200° et 300° est formé essentiellement de 7 parties d'éthylène et de 1 partie d'éthane.

Or il semblerait qu'à chaque résidu $C^2H^5$ transformé en éthylène dût en correspondre un autre réduit en éthane, puisqu'on ne trouve pas d'hydrogène libre ; il est loin d'en être ainsi et il manque comme on voit une notable proportion d'hydrogène. Je n'ai pas découvert jusqu'à présent la raison de ce phénomène.

Le produit solide qui reste dans le ballon et qui, comme je l'ai déjà dit, a conservé l'aspect primitif, réagit encore énergiquement sur l'eau en donnant un abondant précipité de magnésie colorée en gris par des particules noires très ténues, insolubles dans les acides et qui paraissent constituées par du charbon. Il y en a

d'ailleurs une quantité très faible, généralement inférieure à 0,1 pour 100.

Quant à la portion soluble dans l'eau acidulée, elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Matière...... | 0,3043 | 1,5216 | 0,1484 | 0,4453 |
| AgBr........ | 0,5093 | » | 0,2469 | » |
| $P^2O^7Mg^2$..... | » | 1,3426 | » | 0,4008 |

d'où

| | Trouvé. | | Calculé pour $MgBr^2 + MgO$. |
|---|---|---|---|
| Br.................... | 71,22 | 70,80 | 71,43 |
| Mg.................... | 19,07 | 19,46 | 21,43 |

Le déficit en magnésium par rapport à la formule $MgBr^2 + MgO$ peut vraisemblablement être attribué à une faible quantité d'humidité absorbée par ces deux corps avides d'eau, et à l'entraînement d'un peu de magnésie par le gaz, au moment où la décomposition est le plus violente; le tube de dégagement se tapisse, en effet, d'un léger dépôt blanc.

L'action de la chaleur sur l'éthylbromure de magnésium pourrait donc s'expliquer, en partie du moins, par la réaction

$$\left.\begin{array}{l} 2\,C^2H^5MgBr \\ \text{ou} \\ Mg(C^2H^5)^2,\ MgBr^2 \end{array}\right\} = C^2H^6 + C^2H^4 + MgBr^2 + Mg.$$

Le magnésium mis en liberté, à un état de division extrême dans cette masse très poreuse, s'oxyde immédiatement en présence de l'air qui reste dans le ballon, ou lorsqu'on le transvase, en donnant MgO. Lorsqu'on décompose, en effet, le produit considéré, par l'eau, sous une cloche à mercure, on ne recueille qu'une quantité de gaz absolument négligeable, ce qui montre bien qu'il ne doit pas rester de magnésium métallique.

Mais les deux gaz recueillis sont loin d'être en quantités équimoléculaires; il se produit donc certainement d'autres

réactions comme en témoigne, d'ailleurs, la présence du charbon.

Quoi qu'il en soit, il ressort de cette étude que les alcoyl-bromures ou iodures de magnésium sont complètement décomposés par la chaleur et se comportent par suite bien différemment des combinaisons de même ordre que fournit le zinc.

*Constitution des combinaisons organomagnésiennes.* — Nous avons déjà vu que les combinaisons organomagnésiennes se forment sans aucun précipité dans l'éther, qu'à l'état libre elles ne s'enflamment pas à l'air, et qu'elle réagissent sur l'eau et même sur les acides sans incandescence, ce qui permet de douter de la présence du groupement $Mg(CH^3)^2$ ou $Mg(C^2H^5)^2$.

L'analyse ne peut fournir aucune indication, puisqu'elle cadre évidemment avec l'une et l'autre formules. Il faudrait pouvoir la compléter par la détermination du poids moléculaire, car la seconde formule représente une molécule double de la première. Je n'ai pu m'occuper encore de ce point particulier, mais je me propose d'essayer la méthode ébullioscopique en préparant la combinaison organométallique dans l'éther ordinaire ou dans un autre éther oxyde dont j'aurai préalablement déterminé la constante ébullioscopique.

A défaut d'expériences positives, je me suis appuyé sur diverses considérations théoriques déduites des circonstances de formation et du mode de réaction sur différentes fonctions, en particulier sur les aldéhydes et les cétones.

Je viens de rappeler les circonstances de formation; étudions maintenant l'action d'une aldéhyde, par exemple, sur le méthyliodure de magnésium. Si, dans la combinaison éthérée obtenue par l'action d'une molécule d'iodure de méthyle sur un atome de magnésium, on fait tomber peu à peu une molécule d'une aldéhyde, on formera une combinaison qui, traitée par l'eau, fournira $0^{mol},6$ à $0^{mol},8$ de l'alcool secondaire cherché.

Si la molécule du composé organomagnésien est

$$(CH^3)^2Mg, MgI^2,$$

il est évident, d'après ce que l'on sait déjà sur les composés organométalliques, que la partie active sera simplement $(CH^3)^2Mg$, et par suite, pour exprimer les résultats précédents dans les deux hypothèses que nous discutons, nous aurons les deux systèmes d'équations suivants :

$$\text{I.}\begin{cases} (CH^3)^2Mg + RCHO = RCH\begin{matrix}\diagup OMgCH^3. \\ \diagdown CH^3.\end{matrix} \\ RCH\begin{matrix}\diagup OMgCH^3 \\ \diagdown CH^3\end{matrix} + 2H^2O = RCH(OH)CH^3 + Mg(OH)^2 + CH^4. \end{cases}$$

$$\text{II.}\begin{cases} CH^3MgI + RCHO = RCH\begin{matrix}\diagup OMgI. \\ \diagdown CH^3.\end{matrix} \\ 2RCH\begin{matrix}\diagup OMgI \\ \diagdown CH_3\end{matrix} + 2H^2O = 2RCH(OH)CH^3 + MgI^2 + Mg(OH)^2. \end{cases}$$

La simple inspection de ces formules montre que :

1° Dans le premier cas seulement, le traitement par l'eau doit provoquer un dégagement gazeux.

2° Dans le deuxième cas, la combinaison qui prend naissance contient tout l'élément halogène introduit ; dans le premier cas, au contraire, elle n'en contient pas trace, car il paraît très vraisemblable d'admettre que, si le groupement $MgI^2$ préexistait dans la combinaison organomagnésienne, il se déposerait au moment de la copulation avec l'aldéhyde ou la cétone.

3° Le rendement théorique est, avec la première formule, de $0^{mol},5$ par molécule d'éther halogéné employée, tandis que, avec la deuxième formule, ce rendement est de $1^{mol}$.

Or, voici les faits observés :

1° En traitant par l'eau les combinaisons obtenues avec les aldéhydes ou les cétones, il ne se dégage jamais aucun gaz.

2° Certaines de ces combinaisons sont entièrement

solubles dans l'éther; il n'y a donc pas d'iodure de magnésium libre. D'autres, au contraire, sont parfaitement cristallisées et l'on n'y voit qu'un seul système de cristaux; il ne paraît donc pas y avoir d'iodure de magnésium de déposé en même temps. J'ai d'ailleurs choisi, parmi ces combinaisons, celle qui paraissait le mieux cristallisée, obtenue par l'action de l'acétone sur le méthyliodure de magnésium et je l'ai analysée après un séjour de vingt-quatre heures dans le vide sec; voici les résultats obtenus: matière: 1,9014; $P^2O^7Mg^2$: 0,7431; matière: 0,5185; AgI: 0,4258. D'où

| | Trouvé. | Calculé pour $C^4H^9OMgI + 62^{gr}\,O(C^2H^5)^2$. |
|---|---|---|
| Mg ............ | 8,45 | 8,39 |
| I .............. | 44,38 | 44,41 |

Cette combinaison doit donc cristalliser avec $1^{mol}$ d'éther et répondre à la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} OMgI \\ CH^3 \end{matrix} + O(C^2H^5)^2.$$

3° Enfin les excellents rendements obtenus, qui varient généralement de $0^{mol},6$ à $0^{mol},8$ d'alcool par molécule d'éther halogéné et dépassent même assez souvent cette dernière valeur, ne laissent aucun doute que la seconde hypothèse est seule acceptable.

Il est presque inutile d'ajouter que toutes les autres réactions des combinaisons organomagnésiennes avec les éthers-sels, les chlorures d'acides, les anhydrides d'acides, etc., sont parfaitement d'accord avec cette manière de voir.

En résumé, les combinaisons organomagnésiennes préparées dans l'éther anhydre présentent les propriétés suivantes:

1° Elles sont solides et non spontanément inflammables à l'air;

2° Elles se forment sans mise en liberté d'iodure ou de bromure de magnésium.

3° Leur copulation avec les aldéhydes ou les cétones ne provoque pas non plus le dépôt de ces mêmes sels ; la combinaison formée renferme tout l'halogène introduit et elle se décompose par l'action de l'eau, en donnant un alcool secondaire ou tertiaire sans dégagement d'aucun gaz.

4° Le rendement de ces opérations par rapport à l'éther halogéné employé est supérieur à 50 pour 100.

Toutes ces raisons concourent à faire adopter pour ces combinaisons la formule générale

$$RMgI \text{ ou } RMgBr,$$

dans laquelle R représente un résidu alcoolique saturé, gras ou aromatique, ou même un résidu phénolique, comme cela résulte de mes récentes recherches en collaboration avec M. Tissier [1].

*Action des éthers halogénés incomplets sur le magnésium en présence d'éther anhydre.* — Je n'ai considéré jusqu'à présent que le cas des éthers halogénés saturés ; c'est que, en effet, si étrange que cela puisse paraître *a priori*, les éthers incomplets se comportent d'une manière très différente vis-à-vis du magnésium.

Lorsqu'on fait réagir le bromure ou l'iodure d'allyle sur le magnésium, en présence d'éther anhydre, la réaction, amorcée par un léger chauffage, est très vive au début, mais ne tarde pas à se calmer parce que la combinaison formée est très peu soluble dans l'éther et se dépose au fond du ballon sous forme d'une couche brune un peu visqueuse. Aussi, pour achever la réaction est-il nécessaire de chauffer pendant quelques heures au bain-marie.

Lorsqu'on laisse refroidir, la combinaison bromallylée n'abandonne que quelques petits cristaux à la surface de l'éther, mais la portion dissoute dans l'éther de la combi-

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1182.

naison iodallylée cristallise en grandes aiguilles aplaties, incolores et très altérables, non seulement à l'air, mais encore au sein même du liquide où elles ont pris naissance.

En outre, on constate que cette réaction ne consomme très sensiblement que $0^{at},5$ de magnésium par molécule d'éther halogéné.

Les cristaux dont je viens de parler se décomposent superficiellement par lavage à l'éther anhydre ; il est donc préférable pour les isoler de les placer immédiatement dans le vide sur l'acide sulfurique. Leur analyse m'a donné les résultats suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Matière | 1,1144 | 0,2747 |
| $P^2O^7Mg^2$ | 0,3138 | » |
| AgI | » | 0,3590 |

d'où

| | Trouvé | Calculé pour $C^3H^5MgI, C^3H^5I$. |
|---|---|---|
| Mg | 6,09 | 6,66 |
| I | 70,63 | 70,56 |

Ainsi la combinaison formée paraît répondre à la formule

$$C^3H^5MgI, C^3H^5I$$

qui cadre bien avec le fait observé que la réaction ne consomme que $0^{at},5$ de magnésium par molécule de bromure ou d'iodure d'allyle. Il n'y a plus d'éther de cristallisation, et c'est l'iodure d'allyle qui occupe sa place. Si ce composé était simplement une combinaison moléculaire de $C^3H^5MgI$ et de $C^3H^5I$ il devrait réagir de la même manière que les combinaisons saturées déjà décrites; en outre l'iodure d'allyle qui se retrouverait mis en liberté attaquerait vraisemblablement le magnésium inaltéré (dans le cas où l'on a mis $1^{at}$ de magnésium par molécule d'iodure d'allyle) en régénérant le composé organométallique, de sorte que la réaction pourrait se continuer jusqu'au bout entre $1^{mol}$ d'iodure d'allyle et $1^{mol}$ d'aldéhyde, par exemple.

Pratiquement il n'en est rien, et les résultats obtenus ici sont généralement médiocres et inférieurs à ceux fournis par l'emploi du zinc dans la méthode de Saytzeff.

Il est donc probable que le composé organo-métallique qui prend naissance a une constitution plus complexe que celle indiquée plus haut.

Je n'ai pas étudié d'autres éthers halogénés incomplets que les précédents, mais il y a tout lieu de croire que nous ne sommes pas ici dans un cas particulier et que la réaction se passera de la même manière, au moins toutes les fois que la double liaison sera suffisamment rapprochée de l'atome d'halogène.

*Réactions secondaires dans la préparation des combinaisons organomagnésiennes.* — J'ai admis jusqu'à présent que la réaction entre les éthers halogénés saturés et le magnésium se passait intégralement d'après l'équation

$$RBr + Mg = RMgBr.$$

En pratique il n'en est pas tout à fait ainsi. Une première réaction secondaire, qui se présente dans tous les cas, est due à une trace d'humidité inévitable qui, au début de l'opération, produit le louche et les flocons de magnésie qu'on observe. Ainsi dans une opération sur $1^{mol}$ de bromure d'éthyle, j'ai pu recueillir jusqu'à $100^{cc}$ d'éthane engendré par la réaction suivante :

$$C^2H^5MgBr + H^2O = C^2H^6 + MgBrOH\left[\tfrac{1}{2}MgBr^2 + \tfrac{1}{2}Mg(OH)^2\right].$$

C'est là, comme on voit, une cause d'erreur absolument négligeable qui n'atteint pas même 0,5 pour 100.

Une autre réaction secondaire beaucoup plus importante et que j'ai déjà signalée au début de mes recherches, à propos du benzylbromure de magnésium (1), résulte de ce fait que le magnésium possède une certaine tendance à jouer le même rôle que le sodium dans la réaction de

(1) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1322.

Wurtz en s'emparant de l'élément halogène et permettant par suite la soudure de deux résidus hydrocarbonés en présence :

$$2RBr + Mg = MgBr^2 + R - R.$$

Cette réaction est absolument inappréciable avec les premiers termes, mais son importance augmente rapidement avec la condensation en carbone.

Avec le bromure d'isobutyle, on obtient un peu de diisobutyle, mais généralement en quantité trop faible pour pouvoir l'isoler à l'état de pureté. Avec le bromure d'isoamyle, on peut recueillir de 10 à 15 pour 100 de diisoamyle ; avec le bromure de benzyle, la proportion de dibenzyle s'élève à 30 ou 35 pour 100 et avec l'iodure d'hexyle secondaire ([1]) elle atteint jusqu'à 50 pour 100 en dihexyle ([2]).

En comparant la réaction précédente à la réaction normale, écrite un peu plus haut, on voit que celle-ci exige $1^{at}$ de magnésium par molécule d'éther halogéné, tandis que celle-là n'utilise que $0^{at},5$. Je me suis demandé, en conséquence, si, en employant de la tournure de magnésium beaucoup plus fine, présentant, par suite, une surface attaquable plus grande, on n'arriverait pas à diminuer la réaction secondaire au profit de la principale. L'expérience, faite sur le bromure de benzyle, a confirmé mes prévisions, mais dans une assez faible mesure.

Quant à employer de la poudre de magnésium, on n'y peut guère songer, car elle est toujours plus ou moins oxydée.

Enfin, un dernier point à signaler sur ce sujet, c'est que la réaction normale se fait moins bien, à condensation en carbone égale, avec les éthers halogénés secondaires

---

([1]) Tissier et Grignard, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 835.

([2]) Dans l'action du magnésium sur le bromure ou l'iodure d'allyle, il se fait également une certaine quantité de diallyle.

qu'avec les primaires et encore moins surtout avec les éthers halogénés tertiaires.

Je n'ai étudié, il est vrai, dans cette dernière catégorie, que l'iodure de butyle tertiaire. Pendant toute la réaction, il se dégage un gaz qui fixe le brome et est absorbé par l'acide sulfurique; c'est certainement de l'isobutylène. Il reste en outre tout près de la moitié du magnésium introduit. Ceci explique pourquoi je n'ai pas obtenu de résultats appréciables avec cette combinaison.

Mais si l'on considère la facilité avec laquelle l'iodure de butyle tertiaire se décompose, sous l'influence des alcalis ou de certains métaux comme le sodium et le zinc, en acide iodhydrique et isobutylène ([1]), on comprendra qu'il serait prématuré de généraliser.

*Action du gaz carbonique sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes. Nouvelle méthode de synthèse d'acides organiques monobasiques.* — Löhr, Fleck et Waga ([2]) ont constaté que les combinaisons organomagnésiennes symétriques s'enflammaient dans le gaz carbonique. J'ai reconnu, à mon tour, que ce gaz réagissait également sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes, mais d'une façon modérée, ce qui m'a permis d'étudier la réaction.

Si l'on fait passer un courant de gaz carbonique dans une solution éthérée de méthyliodure de magnésium, on constate qu'il se forme immédiatement un dépôt cristallin qui ne tarde pas à empâter tout le liquide. Cette réaction terminée, si l'on traite par la glace pilée, puis qu'on acidifie nettement par l'acide sulfurique, l'extraction à l'éther permet d'isoler facilement de l'acide acétique que j'ai caractérisé par ses propriétés acides, son odeur, son point d'ébullition et sa transformation en éther acétique.

---

([1]) Boutlerow, *Zeitschrift für Chemie*, p. 362; 1867. — Dobbin, *Chem. Society*, t. XXXVII, p. 236.

([2]) *Liebig's Ann.*, t. CCLXI, p. 72; t. CCLXXVI, p. 129; t. CCLXXXII, p. 320.

J'ai constaté de même la formation d'acide isovalérianique au départ de l'isobutylbromure de magnésium. La réaction paraissait donc générale; je l'ai alors étudiée quantitativement sur un terme encore plus élevé, sur l'isoamylbromure de magnésium.

J'ai préparé à la manière habituelle $0^{mol},5$ de ce composé, puis j'ai fait barboter dans la solution éthérée un courant de gaz carbonique sec, amené par un tube assez large. Il se forme peu à peu un dépôt cristallin qui obstrue partiellement le tube à dégagement, puis il se sépare une couche grise, peu visqueuse, dans laquelle se dépose une faible quantité de cristaux. Au bout de cinq heures, il ne paraît plus se produire aucune modification.

J'ai alors décomposé sur la glace; il ne précipite qu'une quantité relativement faible de magnésie qu'on dissout en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique à 25 pour 100, de façon que la liqueur reste plutôt légèrement alcaline (1).

On décante la couche éthérée, on la lave avec un peu d'eau pure et l'on distille l'éther; il reste un résidu de $5^{gr}$ qui passe à peu près intégralement à 155°-160° et n'attaque pas sensiblement le sodium : c'est du diisoamyle.

La portion aqueuse, séparée tout à l'heure, est acidifiée par 100 à $120^{gr}$ d'acide sulfurique à 25 pour 100 (un peu plus de $\frac{1}{4}$ de molécule), puis extraite trois fois à l'éther. Tout cet éther est lavé avec très peu d'eau pure, puis distillé. Le résidu rectifié à la pression ordinaire passe tout entier entre 190° et 200° et, à la seconde distillation, j'obtiens $32^{gr}$ bouillant nettement à 197° sous $750^{mm}$. Ce liquide incolore, de caractère nettement acide, d'odeur de sueur et en même temps un peu butyreuse, est de l'acide isocaproïque (le point d'ébullition indiqué pour cet acide est 199°,7). Le rendement est de 55 pour 100.

(1) On peut aussi bien acidifier en présence de l'éther, mais il faudra alors agiter cet éther avec du bicarbonate de soude pour le débarrasser de l'acide isocaproïque libre.

J'ai achevé d'identifier cet acide par son analyse et par sa transformation en éther éthylique.

*Analyse.* — Matière : 0,2719; $CO^2$, 0,6160; $H^2O$, 0,2607; d'où, trouvé : C, 61,79; H, 10,65; calculé pour $C^6H^{12}O^2$ : C, 62,07; H, 10,34.

En chauffant cet acide pendant six heures au bain-marie avec 2 p. d'alcool à 95° et 0,1 p. d'acide sulfurique, j'ai obtenu l'isocaproate d'éthyle bouillant à 160°-162° sous $747^{mm}$ (point indiqué 160°,4). Son analyse a donné les résultats suivants : matière, 0,2945; $CO^2$, 0,7158; $H^2O$, 0,3005; d'où, trouvé : C, 66,29; H, 11,33; calculé pour $C^8H^{16}O^2$ : C, 66,66; H, 11,11.

On voit donc qu'il y a là une méthode pratique de préparation des acides monobasiques, appliquable vraisemblement, non seulement dans la série grasse, mais encore dans la série aromatique, et qui pourra être assez souvent préférable à la méthode au cyanure de potassium.

L'interprétation théorique de cette réaction me paraît être la suivante :

$$RMgBr + CO^2 = CO\begin{cases}OMgBr\\R\end{cases}$$

$$RCOOMgBr + H^2O = RCOOH + MgBrOH$$

ou bien

$$2RCOOMgBr + Aq = (RCO^2)^2Mg + MgBr^2 + Aq.$$

Cette réaction rapproche les combinaisons organomagnésiennes des combinaisons organosodiques qui fixent également le gaz carbonique pour donner naissance à des acides de condensation en carbone supérieure d'une unité à celle du radical hydrocarboné d'où l'on est parti ([1]). Il y a cependant lieu de faire cette remarque, c'est qu'avec le

([1]) WANKLYN, *Liebig's Ann.*, t. CVII, p. 125; t. CXI, p. 234. — KEKULÉ, *Liebig's Ann.*, t. CXXXVII, p. 180. — R. MEYER et F. MULLER, *Berichte*, t. XV, p. 496, 698, 1905. — WANKLYN et SCHENK, *Liebig's Ann.*, 1868, suppl. 6, p. 120.

sodium, la méthode n'a, dans la plupart des cas, qu'un intérêt théorique.

Je me propose d'étudier l'action, sur les combinaisons organomagnésiennes, d'un certain nombre d'autres gaz et en particulier de l'anhydride sulfureux qui fournira vraisemblablement, comme avec les composés organozinciques, des acides sulfiniques, et de l'oxyde de carbone qui conduira, peut-être, à des aldéhydes ou à des cétones ([1]).

*État actuel de l'étude des combinaisons organomagnésiennes mixtes.* — Si, par leur action sur le gaz carbonique, les composés organomagnésiens se rapprochent des combinaisons sodiques, par leurs autres réactions, ils se montrent comparables aux combinaisons organozinciques, mais avec une aptitude réactionnelle beaucoup plus grande.

Et pour bien mettre en évidence l'importance considérable qu'ils ont acquise de ce chef, je vais donner un rapide aperçu des recherches entreprises sur ce sujet par d'autres chimistes et par moi depuis ma découverte des combinaisons organomagnésiennes.

1° Les combinaisons organomagnésiennes traitées par l'eau se décomposent en donnant l'hydrocarbure saturé correspondant, et cette réaction peut être utilisée pour la préparation de certains hydrocarbures ([2]).

2° Elles fixent le gaz carbonique, comme je viens de le faire voir, et fournissent ainsi une nouvelle méthode de synthèse des acides monobasiques.

3° Avec les aldéhydes et les cétones elles donnent des combinaisons que l'eau détruit en mettant en liberté l'alcool secondaire où tertiaire correspondant ([3]). C'est là deux des points que je vais développer dans les Chapitres suivants.

---

([1]) Wanklyn (*Liebig's Ann.*, t. CXL, p. 211) a obtenu la diéthylcétone par l'action de CO sur un mélange chaud de $Zn(C^2H^5)^2$ et Na.

([2]) Tissier et Grignard, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 835.

([3]) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1322.

4° J'ai montré, le premier également ([1]), que, par réaction sur les éthers-sels, elles conduisaient à des alcools tertiaires et que cette méthode, comme la précédente, donnait d'excellents rendements.

Cette méthode a été généralisée dans la série grasse par M. Masson ([2]) et dans la série aromatique par MM. Béhal, Tiffeneau et Sommelet ([3]); ces derniers savants ont obtenu surtout des hydrocarbures résultant de la déshydratation des alcools tertiaires cherchés.

M. Valeur ([4]), en étudiant l'action des combinaisons organomagnésiennes sur les éthers d'acides bibasiques, a trouvé qu'elles réagissaient également sur les deux fonctions éther-sel, ce qui n'a pas lieu, comme on sait, par la méthode de Frankland et Duppa (éther oxalique et composés organozinciques).

En outre la méthode n'est plus limitée à l'éther oxalique, mais s'applique aussi à ses homologues supérieurs.

5° En collaboration avec M. Tissier ([5]), j'ai montré que les chlorures d'acides et les anhydrides d'acides conduisent surtout à des alcools tertiaires.

Par suite de l'affinité plus grande des combinaisons organomagnésiennes, il paraît difficile de s'arrêter à volonté à la première phase de la réaction de façon à obtenir uniquement des cétones comme dans la méthode de Freund.

6° Frankland ([6]) avait émis autrefois l'hypothèse que par l'action des nitriles sur les composés organozinciques on pouvait espérer obtenir des cétones, mais les recherches de Frankland et de ses élèves n'aboutirent qu'à des produits de polymérisation des nitriles. Reprenant les idées de Frankland sur ce sujet, M. Blaise ([7]) a fait réagir les

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 136.
([2]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 483.
([3]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 480.
([4]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 833.
([5]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 683.
([6]) *Proceedings of the royal Society of London*, t. VIII, p. 506.
([7]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 38.

nitriles sur les combinaisons organomagnésiennes et a effectivement obtenu des cétones.

Le cyanogène lui a donné des cétones symétriques et l'isocyanate de phényle des anilides.

Enfin, en étendant la méthode aux éthers d'acides cyanés, M. Blaise est arrivé à un nouveau procédé de synthèse d'acides cétoniques.

7° Dans un Mémoire sur les réactions des aldéhydes avec les combinaisons organozinciques, Wagner (1) conclut que la possibilité de se combiner aux composés organozinciques, pour les corps organiques oxygénés, réside dans la présence d'un groupement CO. M. Moureu (2) a montré que *le carbone n'était pas l'élément indispensable auquel l'oxygène devait être lié pour que l'attaque des substances oxygénées fût possible par les dérivés organomagnésiens*. Avec les éthers nitreux, les éthers nitriques et les dérivés nitrés, il a obtenu, en effet, des hydroxylamines disubstituées. Ces résultats sont d'ailleurs de même ordre que ceux obtenus quelque temps auparavant, au moyen des composés organozinciques, par M. Bewad (3).

8° J'avais remarqué dès le début de mes recherches que le bromobenzène réagissait facilement sur l'iodure de méthyle en présence d'éther anhydre. Il était très important de vérifier si cette réaction pouvait être généralisée et si elle conduisait au même type de combinaisons que les éthers halogénés des alcools. C'est effectivement ce qui a lieu, comme nous l'avons montré M. Tissier et moi (4), et il y a là un nouveau procédé très pratique pour l'introduction de résidus aromatiques dans les combinaisons organiques.

---

(1) *J. russ. chem. Gesellschaft*, t. XVI, p. 348.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 837.

(3) *J. soc. chim. russe*, t. XXXII, p. 420; *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 252, 254; 1901.

(4) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1182.

9° Enfin, une autre question extrêmement intéressante se posait encore. Les éthers halogénés des alcools polyatomiques, des glycols en particulier, étaient-ils capables de réagir sur le magnésium en fixant plusieurs atomes de ce métal pour donner des dérivés de la forme

$$R''\begin{matrix}\diagup MgBr \\ \diagdown MgBr\end{matrix}$$

R″ étant un résidu bivalent contenant au moins deux atomes de carbone?

Les recherches que j'ai entreprises sur ce point en collaboration avec M. Tissier (¹) n'ont pas confirmé ces prévisions. Un seul atome de magnésium s'empare des deux atomes d'halogène et le résidu R″ est mis en liberté.

Tous ces travaux, réalisés depuis que j'ai fait connaître les combinaisons organomagnésiennes, c'est-à-dire depuis une année à peine, témoignent de la merveilleuse facilité avec laquelle ces combinaisons se prêtent aux synthèses organiques et permettent d'espérer qu'elles fourniront encore de nombreux et importants résultats.

Je continue d'ailleurs mes recherches dans des voies diverses.

## CHAPITRE II.

### ACTION DES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES SUR LES ALDÉHYDES.

Avec les composés organozinciques nous avions les réactions suivantes :

$$RC\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix} + Zn(R')^2 = RC\begin{matrix}\diagup H \\ -O\,Zn\,R', \\ \diagdown R'\end{matrix}$$

$$RC\begin{matrix}\diagup H \\ -O\,Zn\,R' \\ \diagdown R'\end{matrix} + H^2O = RC\begin{matrix}\diagup H \\ -OH \\ \diagdown R'\end{matrix} + Zn\,O + R'H.$$

Avec les combinaisons organomagnésiennes l'interpré-

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 836.

tation théorique reste sensiblement la même :

$$\mathrm{RC}\begin{smallmatrix}\diagup \mathrm{H}\\ \diagdown\!\!\diagdown \mathrm{O}\end{smallmatrix} + \mathrm{R'MgBr} = \mathrm{RC}\begin{smallmatrix}\diagup \mathrm{H}\\ -\mathrm{O\,MgBr.}\\ \diagdown \mathrm{R'}\end{smallmatrix}$$

$$2\mathrm{RC}\begin{smallmatrix}\diagup \mathrm{H}\\ -\mathrm{OMgBr}\\ \diagdown \mathrm{R'}\end{smallmatrix} + 2\mathrm{H^2O} = 2\mathrm{RC}\begin{smallmatrix}\diagup \mathrm{H}\\ -\mathrm{OH}\\ \diagdown \mathrm{R'}\end{smallmatrix} + \mathrm{MgBr^2} + \mathrm{Mg(OH)^2}.$$

La réaction se fait donc toujours en deux phases : copulation équimoléculaire de l'aldéhyde avec le dérivé organométallique, puis décomposition par l'eau de la combinaison formée et mise en liberté de l'alcool secondaire.

Il n'y a qu'un seul cas où cette méthode puisse conduire à des alcools primaires, c'est celui où l'on emploie la formaldéhyde qu'on peut sans doute ici remplacer par son trimère, le trioxyméthylène, comme dans le cas des composés organozinciques (¹). Je n'ai pas encore étudié ce cas particulier.

Je ne reviendrai pas sur les avantages que présentent les combinaisons organomagnésiennes au point de vue du mode d'obtention; étudions ceux qu'ils offrent dans leur application à la méthode de Wagner.

1° La première phase dans la méthode de Wagner exige, pour être complète, un temps assez long, d'une semaine à deux mois; au contraire, quelques heures suffisent généralement dans la méthode au magnésium.

2° Au point de vue du rendement, il y a théoriquement, par la première méthode, perte de la moitié de l'éther halogéné d'où l'on est parti, sous forme d'hydrocarbure R'H. La nouvelle méthode ne présente rien de semblable en raison même de la constitution des composés organomagnésiens.

3° La méthode de Wagner, quoique lente, donne de bons résultats avec les premiers termes des composés

(¹) TISCHTSCHENKO, *Berichte*, t. XX, ref. 704.

organozinciques, mais dès le zinc-propyle on observe des réactions secondaires, dont la plus commune est la réduction pure et simple de l'aldéhyde en alcool correspondant ([1]), et qui abaissent le rendement d'une façon notable. Nous verrons, au contraire, qu'on peut aller avec le magnésium, au moins jusqu'au dérivé amylique, avant que ce phénomène se produise.

Je dois signaler enfin à l'actif du zinc que la méthode de Saytzeff a pu être appliquée à un certain nombre d'aldéhydes, mais seulement pour la production d'alcools allylés secondaires, par Wagner ([2]) et surtout par Fournier ([3]). C'est là un point à retenir puisque précisément, comme je l'ai déjà indiqué, les combinaisons allylées du magnésium ne se prêtent que très mal aux synthèses.

*Mode opératoire.* — Le mode opératoire étant toujours très sensiblement le même, qu'il s'agisse de faire réagir sur les combinaisons organomagnésiennes une aldéhyde, une cétone ou un éther-sel, je le décrirai une fois pour toutes afin de ne pas avoir à y revenir.

Une molécule du composé organométallique étant préparée en solution dans l'éther anhydre, comme je l'ai indiqué précédemment, on refroidit le ballon sous un courant d'eau et l'on y fait tomber goutte à goutte, au moyen de l'entonnoir à robinet qui nous a déjà servi, un mélange à volumes égaux d'éther anhydre et de la quantité d'aldéhyde (une molécule), de cétone (une molécule) ou d'éther-sel (une demi-molécule) ([4]) qui doit entrer en réaction.

Dans la plupart des cas, cette réaction est très vive, au moins au début; chaque goutte produit en tombant un frémissement de fer rouge et donne naissance généralement

---

([1]) WAGNER, *Berichte*, t. XVII, ref. 314.

([2]) *Berichte*, t. XXI, p. 3347.

([3]) Thèse de Doctorat, Paris, 1898.

([4]) Il s'agit seulement ici des éthers d'acides monobasiques; avec les éthers d'acides bibasiques il faut prendre seulement $\frac{1}{4}$ de molécule.

à un flocon blanc ou jaunâtre qui, tantôt se redissout immédiatement, tantôt se dépose sous forme de magma cristallin, tantôt enfin vient former, au fond du ballon, une couche grisâtre plus ou moins visqueuse.

Lorsque tout le mélange a été introduit dans le ballon on peut chauffer quelques heures au bain-marie, à une douce ébullition, et cela réussit très bien lorsque la combinaison formée est dissoute dans l'éther; mais, dans les autres cas, il est préférable, pour ne pas s'exposer à une surchauffe locale, d'abandonner le ballon pendant un jour à la température du laboratoire. Le contenu du ballon est alors versé peu à peu sur de la glace pilée, puis on dissout la magnésie en ajoutant par petites portions de l'acide chlorhydrique, ou mieux de l'acide acétique en solution étendue. Théoriquement, il en faudrait une molécule; il est nécessaire, en réalité, d'en introduire un peu plus; on s'arrête d'ailleurs lorsque la liqueur devient claire et légèrement acide.

On décante alors la couche éthérée et, dans le cas où l'alcool formé est soluble dans l'eau, on soumet la portion aqueuse à l'entraînement par la vapeur d'eau, puis on sépare l'alcool de la portion entraînée au moyen du carbonate de potasse.

La solution éthérée est lavée au bicarbonate de soude plutôt qu'au carbonate afin d'éviter de précipiter les sels magnésiens qui peuvent être dissous en petite quantité dans l'éther. S'il y a lieu, on agite ensuite avec du bisulfite de soude pour enlever l'aldéhyde ou la cétone qui n'a pas réagi et l'on achève alors par un nouveau lavage au bicarbonate.

On distille l'éther avec les précautions convenables, suivant la volatilité de l'alcool dissous, et l'on rectifie le résidu à la pression ordinaire ou sous pression réduite suivant le cas.

Après la distillation de l'alcool, il reste généralement

dans le ballon une quantité très faible, quelquefois nulle, de produits de polymérisation qui se décomposent quand on essaie de les distiller. Quant à l'alcool, une seconde rectification suffit, dans la plupart des cas, pour l'obtenir bien pur et absolument exempt d'halogène.

J'ai appliqué cette méthode aux aldéhydes suivantes : Dans la série grasse : éthanal et valéral qui sont saturées, aldéhyde crotonique, méthyléthylacroléine, citronellal et lémonal qui sont incomplètes. Dans la série aromatique à la benzaldéhyde et enfin au furfurol. Le lémonal m'a conduit à un hydrocarbure qui sera étudié au cinquième Chapitre.

*Alcool isopropylique (propanol-2).*

J'ai reproduit cet alcool par l'action de l'éthanal sur le méthyliodure de magnésium. Le rendement, 67 pour 100, est notablement supérieur à celui des procédés actuellement employés. J'ai essayé, mais sans aucun succès, de remplacer l'éthanal par la paraldéhyde [1].

*Diisobutylcarbinol (diméthyl-2-6 heptanol-4).*

$$(CH^3)^2 = CH - CH^2 - CH(OH) - CH^2 - CH = (CH^3)^2$$

Il résulte de l'action de l'isovaléral sur l'isobutylbromure de magnésium. C'est un liquide incolore, peu mobile, d'odeur forte et peu agréable, bouillant à 172°-174° sous 750$^{mm}$. Rendement 55 pour 100. Analyse : C, 74,64; H, 13,95. Calculé pour $C^9H^{20}O$ : C, 75,00; H, 13,89.

Il présente les constantes suivantes : $d_0 = 0,8237$; $d_{12}^4 = 0,8155$; $n_D^{12} = 1,42629$. Son éther acétique est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur fruitée agréable, qui bout à 183° sous 750$^{mm}$.

---

(1) Cette tentative avait été déjà faite sans résultat par G. Wagner et W. Wedinsky, sur les composés organozinciques (*J. für prakt. Ch.*, [2], t. XXXIX, p. 538).

*Penténol*-2-4.

$$CH^3 - CH = CH - CH(OH) - CH^3.$$

Obtenu par l'action de l'aldéhyde crotonique sur le méthyliodure de magnésium. Liquide incolore, assez mobile, d'odeur forte, peu agréable, qui bout à 120°-122° sous $735^{mm}$. $d_0 = 0,8506$, $d^4_{9,4} = 0,8428$, $n_D^{9,4} = 1,43362$. Analyse : C, 69,81 ; H, 11,77. Calculé pour $C^5H^{10}O$ : C, 69,77 ; H, 11,63.

Son éther acétique est un liquide incolore, mobile, d'odeur plus douce que l'alcool, et bouillant à 136°-137° sous $751^{mm}$.

*Méthyl*-3 *hexène*-3 *ol*-2.

$$CH^3 - CH(OH) - \underset{}{\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}} = CH - CH^2 - CH^3.$$

Il s'obtient avec un rendement de 65 pour 100 par l'action de la méthyléthylacroléine (méthylpenténal-4-3) sur le méthyliodure de magnésium. Liquide incolore, mobile, d'odeur âpre très forte, qui bout à 89° sous $55^{mm}$. $d_0 = 0,8768$, $d^4_{9,5} = 0,8678$, $n_D^{9,5} = 1,44874$. Analyse : C, 73,93 ; H, 12,44. Calculé pour $C^7H^{14}O$ : C, 73,68 ; H, 12,28.

L'acétate bout à 95°-97° sous $50^{mm}$. C'est un liquide incolore, d'odeur douce assez agréable.

*Méthyl*-2 *octène*-6 *ol*-5.

$$(CH^3)^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CH(OH) - CH = CH - CH^3.$$

C'est le produit de l'action de l'isoamylbromure de magnésium sur l'aldéhyde crotonique. Liquide incolore, mobile, d'odeur douce un peu fade, légèrement soluble dans l'eau et bouillant à 89°-91° sous $11^{mm}$. Rendement 45 pour 100 ; il se fait en même temps un peu d'hydrocarbure.

$d_0 = 0,8600$, $d^4_9 = 0,8539$, $n^9_D = 1,44713$.

| | Trouvé. | | Calculé pour $C^9H^{18}O$. |
|---|---|---|---|
| C.......... | 75,86 | 76,11 | 76,06 |
| H.......... | 12,49 | 12,76 | 12,68 |

Son acétate est un liquide incolore, mobile, d'odeur forte, mais très douce, qui bout à 96°-98° sous 13mm.

*Diméthyl-2-6 décène-2 ol-8.*

$$CH^3-\underset{|}{\overset{CH^3}{C}}=CH-CH^2-CH^2-\overset{CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH(OH)-CH^2-CH^3.$$

Il se prépare avec un rendement de 65 à 70 pour 100 en faisant réagir le citronellal (diméthyl-2-6 octénal-2) sur l'éthylbromure de magnésium. C'est un liquide incolore, peu mobile, d'odeur agréable, citronnée, qui bout à 113°-116° sous 8mm.

$d_0 = 0,8740$, $d^4_{12,3} = 0,8655$, $n^{12,3}_D = 1,46123$.

Analyse : C, 78,07; H, 12,98. Calculé pour $C^{12}H^{24}O$ : C, 78,27; H, 13,04.

Son éther acétique est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur douce, qui bout à 120°-123° sous 8mm.

*Série aromatique.* — Par l'action de la benzaldéhyde sur le méthyliodure et sur l'éthylbromure de magnésium, j'ai reproduit avec d'excellents rendements (jusqu'à 78 pour 100) le phénylméthylcarbinol et le phényléthylcarbinol.

*Phénylpropylcarbinol (phène-1 butanol-1).*

$$C^6H^5-CH(OH)-CH^2-CH^2-CH^3.$$

J'ai reproduit également dans de très bonnes conditions le phénylpropylcarbinol de Marschall et W.-H. Perkin (1). C'est un liquide incolore, assez mobile, dont l'odeur rappelle l'alcool benzylique et qui bout à 113°-115° sous 10mm.

(1) *J. of the chem. Soc.*, t. LIX, p. 885.

$d_0 = 0,997$, $d^{4}_{13,7} = 0,9861$, $n_D^{13,7} = 1,51914$. Analyse : C, 79,80; H, 9,28. Calculé pour $C^{10}H^{14}O$ : C, 80,00; H, 9,33.

Il donne un acétate d'odeur agréable, bouillant à 117°-118° sous $8^{mm}$.

*Phénylisopropylcarbinol* (*phène*-1 *méthyl*-2 *propanol*-1).

$C^6H^5 - CH(OH) - CH = (CH^3)^2$.

Claus [1] avait cru obtenir cet alcool dans la réduction de la phénylisopropylcétone, mais il ne paraît avoir isolé en réalité que la pinacone correspondante. Je l'ai préparé au moyen de l'isopropyliodure de magnésium et de la benzaldéhyde : c'est un liquide incolore, légèrement visqueux, d'odeur forte, peu agréable, bouillant à 112°-113° sous $15^{mm}$. Rendement 51 pour 100 :

$$d_0 = 0,9986, \quad d^{4}_{13,7} = 0,9869, \quad n_D^{13,7} = 1,51932.$$

Analyse : C, 80,24; H, 9,35. Calculé pour $C^{10}H^{14}O$ : C, 80,00; H, 9,33.

Son acétate possède une odeur forte, peu agréable et bout à 122°-125° sous $20^{mm}$.

*Phénylisobutylcarbinol* (*phène*-1 *méthyl*-3 *butanol*-1).

$C^6H^5 - CH(OH) - CH^2 - CH = (CH^3)^2$.

Il résulte de l'action de la benzaldéhyde sur l'isobutylbromure de magnésium. C'est un liquide incolore, assez visqueux, odorant, qui bout à 122° sous $9^{mm}$ :

$$d_0 = 0,9726, \quad d^{4}_{17,6} = 0,9597, \quad n_D^{17,6} = 1,50798.$$

Analyse : C, 80,26; H, 9,85. Calculé pour $C^{11}H^{16}O$ : C, 80,49; H, 9,76.

Son éther acétique est assez mobile, d'odeur agréable et bout à 125°-126° sous $9^{mm}$.

---

(1) *J. für prakt. Chem.*, [2], t. XLVI, p. 481.

*Phénylisoamylcarbinol* (*phène-1 méthyl-4 pentanol-1*).
$C^6H^5 - CH(OH) - CH^2 - CH^2 - CH = (CH^3)^2$.

Obtenu par la benzaldéhyde et l'isoamylbromure de magnésium. Liquide incolore, assez visqueux, d'odeur forte, qui bout à 132° sous 8mm. Rendement 56 pour 100; il se fait en même temps un peu de diisoamyle et d'alcool benzylique. $d_0 = 0,9674$, $d^4_{18,5} = 0,9536$, $n_D^{18,5} = 1,50714$. Analyse : C, 81,02 et 80,88; H, 10,00 et 10,01. Calculé pour $C^{12}H^{18}O$ : C, 80,90; H, 10,11.

L'acétate est assez mobile, d'odeur faible et bout à 137°-139° sous 9mm.

*Isoamylfurfurcarbinol.*
$(C^4H^3O) - CH(OH) - CH^2 - CH^2 - CH = (CH^3)^2$.

Il se prépare par l'action du furfurol sur l'isoamylbromure de magnésium. C'est un liquide peu mobile, d'odeur faible, qui se colore rapidement en jaune; il bout à 118° sous 14mm. Rendement 43 pour 100 :

$$d_0 = 0,9998, \quad d^4_{12} = 0,9882, \quad n_D^{12} = 1,47939.$$

Analyse : C, 71,47; H, 9,41. Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$ : C, 71,43; H, 9,52.

Son acétate possède une odeur forte et jaunit rapidement; il bout à 123°-124° sous 14mm.

Le benzylbromure de magnésium ne m'a pas donné de résultats avec les aldéhydes qu'il paraît polymériser, mais nous verrons tout à l'heure qu'il réagit très bien sur l'acétone.

En résumé, on voit que les combinaisons organomagnésiennes de la série grasse réagissent très bien sur les diverses aldéhydes en donnant des rendements au moins égaux, sinon supérieurs, à ceux de la méthode de Wagner, quand celle-ci est applicable. Or nous avons vu que, pour préparer 1mol d'alcoylmagnésium, il ne faut que 1mol

d'éther halogéné, tandis qu'il en faut $2^{mol}$ pour les composés zinciques. On peut donc dire que la nouvelle méthode, outre sa plus grande généralité, donne des rendements au moins doubles de ceux de la méthode de Wagner, par rapport à l'éther halogéné employé.

## CHAPITRE III.

### ACTION DES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES SUR LES CÉTONES.

L'interprétation théorique est ici la même que dans le cas particulier de la méthode de Saytzeff où l'on opère avec l'iodure ou le bromure d'allyle :

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CO + R'MgBr = \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OMgBr \\ R' \end{matrix},$$

$$2\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OMgBr \\ R' \end{matrix} + 2H^2O = \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ R' \end{matrix} + MgBr^2 + Mg(OH)^2.$$

L'avantage capital des combinaisons organomagnésiennes est de réagir normalement sur les cétones en — $CO\text{-}CH^3$, ce qui n'avait lieu, comme on sait ([1]), dans la méthode de Saytzeff, que pour les combinaisons allylées du zinc. En outre, les réactions secondaires sont beaucoup moins importantes et, par suite, les rendements bien meilleurs.

Je ne m'occuperai dans ce Chapitre que des cétones qui m'ont fourni des alcools tertiaires stables.

*Triméthylcarbinol* (*méthyl*-2 *propanol*-2).

$$(CH^3)^3 \equiv C(OH).$$

Cet alcool a été préparé avec d'excellents rendements par Boutlerow ([2]), mais sa méthode est d'une application difficile et se prête mal à une préparation en grand.

J'ai réalisé très commodément deux nouvelles synthèses

([1]) A. TSCHEBOTAREFF et A. SAYTZEFF, *J. für prakt. Ch.*, p. 194; 1886.

([2]) *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 106; 1864.

de ce premier représentant des alcools tertiaires, mais je ne décrirai dans ce Chapitre que la première.

Elle consiste à faire réagir l'acétone sur le méthyliodure de magnésium. Après décomposition par l'eau, il faut traiter séparément la solution éthérée et la solution aqueuse; on isole ainsi l'hydrate $(C^4H^{10}O)^2 + H^2O$ que la distillation sur la baryte, puis sur le sodium, transforme en triméthylcarbinol cristallisable, fusible à 25°. Rendement 70 pour 100.

*Pentaméthyléthanol* (*triméthyl*-2-2-3 *butanol*-3).

$(CH^3)^3 \equiv C - C(OH) = (CH^3)^2$.

J'ai essayé de reproduire cet alcool, déjà obtenu par différentes méthodes ([1]), afin d'étudier l'emploi du tertiobutyliodure de magnésium. Par l'action de l'acétone, je n'ai obtenu que des traces de l'hydrate $(C^7H^{16}O)^2 + H^2O$. Cet insuccès me paraît dû à ce que l'iodure de butyle tertiaire se décompose en grande partie par l'action du magnésium en dégageant de l'isobutylène et que la combinaison magnésienne, formée en petite quantité, se détruit elle-même de façon analogue quand on essaie de la faire réagir. Quant à la préparation du pentaméthyléthanol, le meilleur procédé doit consister très vraisemblablement à faire réagir la pinacoline sur le méthyliodure de magnésium.

*Diméthylisoamylcarbinol* (*Diméthyl*-2-5 *hexanol*-2).

$(CH^3)^2 = C(OH) - CH^2 - CH^2 - CH = (CH^3)^2$.

Il résulte de l'action de l'acétone sur l'isoamylbromure de magnésium. C'est un liquide mobile, d'odeur forte, qui bout à 150°-153° sous 756mm. Rendement 46 pour 100; il se fait en même temps un peu d'oxyde de mésityle et de phorone.

---

([1]) Boutlerow, *Lieb. Ann.*, t. CLXXVII, p. 176. — Kaschirsky, *J. der russ. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 86. — Bogomoletz, *Lieb. Ann.*, t. CCIX, p. 78.

$d_0 = 0,8203$; $d_{11,4}^{4} = 0,8115$; $n_D^{11,4} = 1,42428$. Analyse : C, 74,18; H, 13,92. Calculé pour $C^8H^{18}O$ : C, 73,85; H, 13,85.

Son éther acétique présente une odeur de bois de cèdre très prononcée et bout à 171°-173° sous $745^{mm}$.

*Phényldiméthylcarbinol* (*phène-2 méthyl-2 éthanol*).

$$C^6H^5—C(OH)=(CH^3)^2.$$

La synthèse de cet alcool avait été vainement tentée jusqu'à présent : l'action des composés organozinciques sur l'acétophénone donne des produits de condensation, dypnone et dypnopinacone (1); et, d'autre part, Boutlerow (2), en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le zinc méthyle, n'obtint que de l'acétophénone. Au moyen des combinaisons organomagnésiennes, j'ai pu réaliser deux synthèses de cet alcool. La première consiste à faire réagir l'acétophénone sur le méthyliodure de magnésium. On obtient ainsi le phényldiméthylcarbinol, avec un rendement de 65 pour 100, sous forme d'un liquide peu mobile, d'odeur faiblement aromatique, qui cristallise dans la glace en petits prismes très allongés, fusibles à 23° (3). Il bout à 91° sous $8^{mm}$ et se déshydrate partiellement quand on le distille à la pression ordinaire. Analyse : C, 79,27; H, 9,01. Calculé pour $C^9H^{12}O$ : C, 79,41; H, 8,82.

Il se fait en même temps que l'alcool une notable proportion (21 pour 100) d'hydrocarbure, qui est son produit de déshydratation. Cette déshydratation se produit encore intégralement quand on essaie d'éthérifier le phényldiméthylcarbinol; j'étudierai plus loin le phénylméthoéthène qui en résulte.

---

(1) DELACRE, *Dict. de Beilstein*, t. III, p. 119, 249.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1866, t. I, p. 18.

(3) J'ai d'abord décrit cet alcool comme liquide (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 38); il était alors souillé d'une trace d'acétophénone qui l'empêchait de cristalliser.

*Benzyldiméthylcarbinol* (*phène-1 méthyl-2 propanol-2*).

$C^6H^5 - CH^2 - C(OH) = (CH^3)^2$.

Cet alcool n'était connu qu'à l'état de dérivé dichloré $C^6H^5 - CCl^2 - C(OH) = (CH^3)^2$ (1). Je l'ai obtenu par l'action de l'acétone sur le benzylbromure de magnésium. C'est un liquide peu mobile, d'odeur aromatique, âpre, mais cependant assez agréable, bouillant à 103°-105° sous 10mm; refroidi dans un mélange réfrigérant, il se prend en une masse butyreuse blanche, fusible à 0°. Le rendement (33 pour 100) est abaissé par suite de la formation abondante de dibenzyle.

$$d_0 = 0,9960, \quad d_{13,7}^4 = 0,9822, \quad n_D^{13,7} = 1,51950.$$

Analyse : C, 79,82 ; H, 9,50. Calculé pour $C^{10}H^{14}O$ : C, 80,00 ; H, 9,33.

Il se déshydrate complètement quand on essaie de l'éthérifier en donnant un hydrocarbure que je décrirai au Chapitre V.

*α-Naphtyldiméthylcarbinol* (*α-naphtène-2 méthyl-2 éthanol*).

$\alpha\, C^{10}H^7 - C(OH) = (CH^3)^2$.

On ne connaissait pas jusqu'à présent de naphtylcarbinols tertiaires; j'ai donc essayé d'en obtenir au départ des deux naphtylméthylcétones, mais, tandis que l'α-cétone se prête très bien à cette réaction, la β-cétone ne donne que des hydrocarbures. Les β-naphtylcarbinols tertiaires sont donc instables, et il sera intéressant de rechercher s'il en est de même pour les β-naphtylcarbinols secondaires, dont on ne connaît encore aucun représentant.

L'α-naphtyldiméthylcarbinol s'obtient avec un rendement à peu près théorique par l'action de l'α-naphtylméthylcétone sur le méthyliodure de magnésium. Il cris-

(1) Willgerodt et Genieser, *J. für prakt. Chem.* [2], t. XXXVII, p. 367.

tallise dans un mélange d'éther et de ligroïne en fines aiguilles fusibles à 80°, solubles dans tous les dissolvants ordinaires, et qui distillent sans décomposition à 159°-161° sous 9mm. Analyse : C, 83,98 ; H, 7,79. Calculé pour $C^{13}H^{14}O$ : C, 83,87 ; H, 7,53.

Il se déshydrate intégralement quand on essaie de l'éthérifier.

Les synthèses précédentes montrent que les combinaisons organomagnésiennes réagissent très bien sur les cétones en $-CO-CH^3$. En outre, cette méthode n'exige qu'une molécule d'éther halogéné par molécule de cétone, tandis que la méthode de Saytzeff (les synthèses d'alcools tertiaires allylés mises à part), tout en donnant des rendements notablement inférieurs, nécessite l'emploi de deux à trois molécules d'éther halogéné. On peut donc dire que les combinaisons organomagnésiennes comblent la lacune laissée par la méthode de Saytzeff et donnent, en outre, des rendements au moins triples de ceux fournis par cette méthode.

Je me propose d'étudier prochainement l'application de ma méthode aux dicétones.

## CHAPITRE IV.

### ACTION DES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES SUR LES ÉTHERS-SELS.

La réaction se passe en trois phases, comme dans la méthode de Wagner-Saytzeff :

I. $$RC\begin{cases}{=}O\\ -OC^2H^5\end{cases} + R'MgBr = RC\begin{cases}-OMgBr\\ -OC^2H^5.\\ -R'\end{cases}$$

II. $$RC\begin{cases}-OMgBr\\ -OC^2H^5\\ -R'\end{cases} + R'MgBr = RC\begin{cases}-OMgBr\\ -R'\\ -R'\end{cases} + C^2H^5OMgBr.$$

III. $$RC\begin{cases}-OMgBr\\ -R'\\ -R'\end{cases} + H^2O = RC\begin{cases}-OH\\ -R'\\ -R'\end{cases} + MgBrOH.$$

Il faut employer, comme on voit, par molécule d'éther-sel, deux molécules d'éther halogéné, tandis qu'il en faut quatre dans la méthode de Wagner-Saytzeff pour les raisons données au Chapitre II. En outre, la méthode de Wagner-Saytzeff ne paraît être pratiquement applicable, avec les iodures saturés, qu'à l'éther formique, et seulement avec l'iodure d'allyle, à tous les éthers.

Avec les combinaisons organomagnésiennes, au contraire, la méthode est tout à fait générale, comme l'ont montré mes propres recherches d'abord (1), puis celles de MM. Masson (2) dans la série grasse, Béhal, Tiffeneau et Sommelet (3) dans la série aromatique, Valeur (4) sur les éthers d'acides bibasiques.

*Diéthylcarbinol (pentanol-3).*

$C^2H^5 - CH(OH) - C^2H^5$.

Par l'action de l'éther formique sur l'éthylbromure de magnésium, j'ai reproduit le diéthylcarbinol (5) avec un rendement de 73 pour 100. Il bout à 114°-115° sous 749mm (116°,5 sous 753mm,2, d'après Wagner et Saytzeff). $d_0 = 0,8391$, $d^4_{14,7} = 0,8271$, $n_D^{14,7} = 1,41243$.

*Diisoamylcarbinol (diméthyl-2-8 nonanol-5).*

$(CH^3)^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CH(OH) - CH^2 - CH^2 - CH = (CH^3)^2$.

Par l'action de l'isoamylbromure de magnésium sur le formiate d'éthyle, on obtient, au lieu de l'alcool attendu, son formiate, liquide mobile, d'odeur douce et agréable, qui bout à 100°-101° sous 8mm. Analyse : C, 71,95 et 71,97 ; H, 11,97 et 12,19. Calculé pour $C^{12}H^{24}O^2$ : C, 72,00 ; H, 12,00.

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 136.
(2) *Id.*, t. CXXXII, p. 483.
(3) *Id.*, t. CXXXII, p. 480.
(4) *Id.*, t. CXXXII, p. 833.
(5) Wagner et A. Saytzeff l'ont obtenu avec un rendement de 24 pour 100 seulement (*Liebig's Ann.*, t. CLXXV, p. 351).

Il se fait en même temps un peu d'alcool amylique. Par saponification, on obtient le diisoamylcarbinol, liquide assez mobile, d'odeur faible, bouillant à 105° sous 9mm. $d_0 = 0,840$, $d^4_{12,6} = 0,8305$, $n_D^{12,6} = 1,43801$. Analyse : C, 76,44 ; H, 14,22. Calculé pour $C^{11}H^{24}O$ : C, 76,74 ; H, 13,95.

*Diisobutylcarbinol* (*diméthyl*-2-6 *heptanol*-4).

$(CH^3)^2 = CH - CH^2 - CH(OH) - CH^2 - CH = (CH^3)^2.$

Au point de vue des réactions sur le formiate d'éthyle, l'isobutylbromure de magnésium constitue un terme de passage entre les réactions normales et les réactions anormales ; il conduit, en effet, à un mélange de diisobutylcarbinol et de son formiate bouillant à 173°-175° sous 750mm. Par saponification, on isole le diisobutylcarbinol, identique à celui dont j'ai indiqué plus haut la synthèse au moyen de l'isovaléral et de l'isobutylbromure de magnésium.

*Trimétylcarbinol* (*méthyl*-2 *propanol*-2).

$(CH^3)^3 \equiv C(OH).$

Cet alcool, dont j'ai indiqué déjà un nouveau mode de synthèse, s'obtient, avec de meilleurs rendements encore (82 pour 100), par l'action de l'acétate de méthyle sur le méthyliodure de magnésium. Cependant la première méthode, quoique donnant un rendement un peu plus faible (70 pour 100), est plus économique.

*Méthyldiisoamylcarbinol* (*triméthyl*-2-5-8 *nonanol*-5).

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}H - CH^2 - CH^2 - \underset{}{C}(OH) - CH^2 - CH^2 - CH - CH^3.$$

(avec $CH^3$ fixé sur chacun des trois carbones marqués : $CH^3-CH(CH^3)-CH^2-CH^2-C(CH^3)(OH)-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^3$)

Il résulte de l'action de l'acétate d'éthyle sur l'isoamylbromure de magnésium. C'est un liquide peu mobile, dont l'odeur rappelle celle du beurre frais et qui bout

à 108°-109° sous $10^{mm}$. Rendement 45 pour 100.

$$d_0 = 0,847, \quad d^4_{12,3} = 0,8373, \quad n_D^{12,3} = 1,44253.$$

Analyse : C, 77,26 ; H, 14,09. Calculé pour $C^{12}H^{26}O$ : C, 77,42 ; H, 13,97.

Son acétate est un liquide faiblement odorant, qui bout à 120° sous $16^{mm}$.

*Phényldiméthylcarbinol (phène-2 méthyl-2 éthanol).*

$$C^6H^5 — C(OH) = (CH^3)^2.$$

La seconde synthèse de cet alcool a été réalisée par l'action du benzoate de méthyle sur le méthyliodure de magnésium. Il retient une trace de benzoate qu'on détruit par la potasse. Rendement 78 pour 100.

Ces recherches, complétées par celles que j'ai déjà signalées au début de ce Chapitre, mettent en évidence l'immense supériorité de la nouvelle méthode sur celle de Wagner-Saytzeff. Je m'occupe de continuer l'étude de la fonction éther-sel par celle des éthers d'acides à fonction mixte et spécialement des éthers d'acides cétoniques.

## CHAPITRE V.

### SUR QUELQUES HYDROCARBURES OBTENUS AU COURS DES RECHERCHES PRÉCÉDENTES.

Parmi les alcools que j'ai essayé de préparer par les méthodes précédentes, un certain nombre, et surtout des alcools tertiaires, ne possédaient pas une stabilité suffisante pour être isolés ; aussi n'ai-je pu recueillir que leurs produits de déshydratation.

Je n'ai observé ce fait, dans la série grasse, que dans le cas où le groupement fonctionnel alcoolique qui tend à se former se trouve au voisinage d'une double liaison ; c'est ainsi que le lémonal (diméthyl-2-6 octadiène-2-6 al-8) donne des hydrocarbures, tandis que le citronellal (dimé-

thyl-2-6 octène-2 al-8) donne des alcools stables; que la méthylhepténone synthétique (méthyl-2 heptène-4 one-6) fournit des hydrocarbures, tandis que la méthylhepténone naturelle (méthyl-2 heptène-2 one-6) conduit à des alcools stables (¹).

Mais il n'y a pas là une règle générale; dans le cas des aldéhydes, ce fait paraît même être l'exception, et s'il s'est toujours produit avec les cétones que j'ai étudiées, il n'en est pas moins vrai que l'on connaît des énols ($\alpha$-$\gamma$) tertiaires, par exemple le diméthylisoallylcarbinol (²) (méthyl-4 penténol-2-4) et le diméthylisopropénylcarbinol (³) (diméthyl-2-3 buténol-1-3).

Dans la série aromatique, cette instabilité est beaucoup plus fréquente sans qu'il soit nécessaire pour cela que la chaîne latérale qui porte le groupement fonctionnel contienne une double liaison voisine de celui-ci; c'est ainsi que l'aldéhyde cinnamique, l'aldéhyde anisique, le pipéronal, la benzylidène-acétone, la $\beta$-naphtylméthylcétone m'ont donné des hydrocarbures. Pour les alcools tertiaires dérivés des éthers d'acides aromatiques, cette déshydratation paraît même être la règle à peu près générale (⁴). Enfin, dans la série terpénique, j'ai opéré sur la carvone, la pulégone et la menthone, qui m'ont conduit également à des hydrocarbures.

Je vais décrire dans ce Chapitre quelques-uns de ces corps et j'y joindrai quelques autres hydrocarbures provenant de la déshydratation d'alcools précédemment étudiés.

*Diméthyl-2-4 pentadiène-2-4.*

$$\begin{array}{ccccc} & CH^3 & & CH^3 & \\ & | & & | & \\ CH^3 - & C & = CH - & C & = CH^2. \end{array}$$

(¹) Diméthylhepténol de Ph. Barbier (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 110).

(²) PAWLOWSKI, *Jahresbericht f. Chemie*, p. 349; 1872.

(³) CHUPOTSKI et MARIUZA, *J. der russ. chem. Gesell.*, t. XXI, p. 432.

(⁴) BÉHAL, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 480.

Obtenu par l'action de l'oxyde de mésityle sur le méthyliodure de magnésium. L'alcool formé se déshydrate quand on distille, même sous pression réduite.

L'hydrocarbure redistillé sur le sodium est un liquide mobile, d'odeur forte, bouillant à 92°-93° sous 750mm. Rendement 70 pour 100.

$$d_0 = 0{,}7595, \quad d_{10}^{4} = 0{,}7514, \quad n_D^{10} = 1{,}44794.$$

Analyse : C, 87,10 ; H, 12,73. Calculé pour $C^7H^{12}$ : C, 87,50; H, 12,50.

La déshydratation de l'alcool formé au début pourrait donner aussi bien le tétraméthylallène de L. Henry, mais celui-ci bout à 70° ; il n'y a donc aucun doute sur la constitution ([1]). Le diméthyl-2-4 pentadiène-2-4 donne un tétrabromure instable et un dibromure stable qui bout à 83°-84° sous 7mm.

*Dimère*. — Sous l'action de l'acide sulfurique à 80 pour 100 (5 parties) dans la glace, il donne un dimère liquide, d'odeur forte, légèrement camphrée, qui bout à 98°-100° sous 12mm et fixe encore le brome.

$$d_0 = 0{,}8869, \quad d_{10}^{4} = 0{,}8706, \quad n_D^{10} = 1{,}48483.$$

*Diméthyl*-2-6 *heptadiène*-4-6.

$$CH^3-\underset{}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C}H}}-CH^2-CH=CH-\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}=CH^2.$$

Il résulte de l'action de la méthylhepténone synthétique de Barbier et Bouveault ([2]) sur le méthyliodure de magnésium. C'est un liquide mobile, d'odeur forte, un peu terpénique, qui bout à 143°-145° sous 755mm.

$$d_{10}^{4} = 0{,}7648, \quad n_D^{10} = 1{,}46202.$$

---

([1]) Les poids moléculaires de tous les hydrocarbures décrits dans ce Chapitre ont été déterminés par la méthode cryoscopique et s'accordent parfaitement avec les formules indiquées.

([2]) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 198.

Analyse : C, 86,80 ; H, 13,11. Calculé pour $C^9H^{16}$ : C, 87,09 ; H, 12,91.

Sa constitution a été déduite de son analogie avec l'hydrocarbure précédent ; les deux alcools générateurs sont, en effet, du même type :

$$(R)'' = CH - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}(OH) - CH^3.$$

Il donne un dibromhydrate liquide qui bout à 110°-112° sous $10^{mm}$, en se décomposant un peu.

*Diméthyl-2-6 nonatriène-2-6-8.*

$$CH^3 - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} = CH - CH = CH^2.$$

Je l'ai préparé par l'action du lémonal (ou citral) sur le méthyliodure de magnésium. L'alcool formé se déshydrate peu à peu par distillation, ce qui oblige à le chauffer avec de l'anhydride acétique, à 120°-130°, pour compléter cette déshydratation. L'hydrocarbure obtenu est un liquide mobile, d'odeur citronnée agréable, qui bout à 195°-197° sous $750^{mm}$, et à 76°-78° sous $8^{mm}$.

$$d_0 = 0,8215, \qquad d^4_{9,2} = 0,814, \qquad n^{9,4}_D = 1,48676.$$

Analyse : C, 87,72 ; H, 12,29. Calculé pour $C^{11}H^{18}$ : C, 88,00 ; H, 12,00.

Il donne un tribromhydrate ou plutôt probablement un mélange de tribromhydrates, qui est liquide :

Trouvé : Br = 60,72. Calculé : Br = 61,07.

*Isomère cyclique.* — Par dissolution dans cinq parties d'acide sulfurique à 80 pour 100, refroidi dans la glace, il se transforme en un liquide d'odeur de térébenthène, bouillant à 67°-69° sous $9^{mm}$, et à 183°-185° sous $741^{mm}$, qui est son isomère cyclique. En effet, ce nouvel hydrocarbure donne un dibromhydrate bouillant à 130°-135°

sous $10^{mm}$, et on a en outre :

$$d^4_{9,9} = 0,8450, \quad n_D^{9,9} = 1,47281, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 49,779.$$

Calculé ([1]) pour $C^{11}H^{18}$ avec deux doubles liaisons : $R_m = 49,843$.

*Constitution des deux hydrocarbures* $C^{11}H^{18}$. — La déshydratation de l'alcool, qui devait prendre naissance normalement dans la réaction indiquée plus haut, peut se faire de deux manières :

$$(1)\quad \underset{1}{CH^3}-\underset{2}{\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{CH^2}-\underset{5}{CH^2}-\underset{6}{\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}}=\underset{7}{CH}-\underset{8}{CH}=\underset{9}{CH^2},$$

$$(2)\quad CH^3-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=C=CH-CH^3.$$

Pour choisir entre ces deux formules, j'ai étudié en même temps la déshydratation de l'allylméthylhepténylcarbinol de Tiemann ([2]) et de Barbier et Bouveault ([3])

$$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{CH^2}-\underset{5}{CH^2}-\underset{6}{\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}(OH)}-\underset{7}{CH^2}-\underset{8}{CH}=\underset{9}{CH^2},$$

qui, par déshydratation, pourrait donner théoriquement l'hydrocarbure (1). En fait, quel que soit le procédé de déshydratation employé, anhydrides d'acides organiques d'ordre élevé (Tiemann) ou bisulfate de potasse fondu, on arrive toujours au même hydrocarbure cyclique, qui est précisément identique à l'isomère du diméthylnonatriène :

*Déshydratation de l'allylméthylhepténylcarbinol.*

| | Point d'ébullition. | Densité. | Indice de réfraction. |
|---|---|---|---|
| Tiemann........ | 182°-185° | $d_{16} = 0,8415$ | $n_D = 1,47292$ |
| Grignard....... | 182°-184° | $d^4_{9,8} = 0,8469$ | $n_D^{9,8} = 1,47025$ |

([1]) Avec les incréments de Courady.

([2]) *Berichte*, t. XXIX, p. 693.

([3]) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 842.

*Isomère du diméthylnonatriène.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Grignard....... | 183°-185° | $d^{4}_{9,9} = 0,8450$ | $n^{9,9}_{D} = 1,47281$ |
| » ....... | » | $d_0 = 0,8525$ | |

Or le mode de fermeture cyclique le plus simple de l'allylméthylhepténylcarbinol consiste dans le départ d'une molécule d'eau entre les atomes de carbone 1 et 6.

```
           CH³                                             CH³
           |                                               |
           C                                               C
I.    HC//  \CH³                                      HC//  \CH²
                      /CH² — CH = CH²        →        |      |  /CH² — CH = CH².
    H²C\    /C(OH)<                                H²C\    /C<
         \/          \CH³                               \/     \CH³
         CH²                                            CH²
```

Ce serait un mode de fermeture tout à fait comparable à celui qui a conduit Wallach (¹), puis Verley (²) au dihydrométaxylène par déshydratation de la méthylhepténone naturelle. Mais on peut envisager un autre processus de déshydratation. L'allylméthylhepténylcarbinol perd $H^2O$ entre l'atome 6 et un atome voisin, puis cette molécule d'eau émigre sur la double liaison 2-3 pour partir de nouveau entre 2 et 7.

Quelle que soit l'explication que nous adoptions, il est un fait certain, c'est que la double liaison 8-9, entre un atome de carbone secondaire et un tertiaire, n'interviendra pas dans le phénomène d'isomérisation. Elle doit donc se trouver à la même place dans l'allylméthylhepténylcarbinol et dans le diméthylnonatriène qui donnent naissance au même terpène; il en résulte que dans le diméthylnonatriène la double liaison de position encore incertaine ne peut être qu'en 8-9 et qu'il répond à la formule (1). Mais cet hydrocarbure est constitué absolu-

(¹) *Liebig's Ann.*, t. CCLVIII, p. 326.
(²) *Bull. Soc. Chim.*, [3], t. XVII, p. 175.

ment de la même manière que la pseudoionone

$$CH^3-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}=CH-CH=CH-CO-CH^3,$$

dont le mécanisme d'isomérisation a été mis en lumière par MM. Barbier et Bouveault (¹). Nous pourrions donc avoir de même hydratation en 2-3 et déshydratation entre 2 et 7, ce qui nous ramène à la seconde hypothèse faite plus haut :

II. $CH^3\ CH^3$ / C / $HC\!=\!$ … $CH-CH=CH^2$ / $H^2C$ … $C-CH^3$ / $CH^2$ → $CH^3\ CH^3$ / C(OH) / $H^2C$ … $CH-CH=CH^2$ / $H^2C$ … $C-CH^3$ / $CH^2$ → $CH^3\ CH^3$ / C / $H^2C$ … $C-CH=CH^2$. / $H^2C$ … $C-CH^3$. / $CH^2$

Nous avons donc à choisir entre les schémas I et II. Disons tout de suite que c'est le premier qui paraît le plus vraisemblable, car la migration de l'eau est assez difficile à admettre en présence de déshydratants comme le bisulfate de potasse fondu.

Pour essayer de trancher la question, j'ai oxydé l'hydrocarbure cyclique par le mélange chromique, avec ou sans action préalable du permanganate de potasse à 1 pour 100; je n'ai obtenu dans les deux cas que de l'acétone et de l'acide acétique. Ceci s'accorde bien avec le schéma I, tandis qu'il semblerait que le schéma II doive donner naissance à de l'acide α *gem.* diméthyladipique. C'est donc le schéma I qui me paraît devoir être adopté.

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, [3], t. XV, p. 1006.

*Méthène*-3 *terpène*-4-8.

7 $CH^3$
C
1
$H^2C$ 6 2 $CH^2$
$H^2C$ 5 3 $C = CH^2$
4
C
8 C
$CH^3$ $CH^3$
10 9

Cet isomère cyclique des deux hydrocarbures précédents a été obtenu par l'action de la pulégone sur le méthyliodure de magnésium. La déshydratation doit être complétée par chauffage à 100° avec l'anhydride acétique.

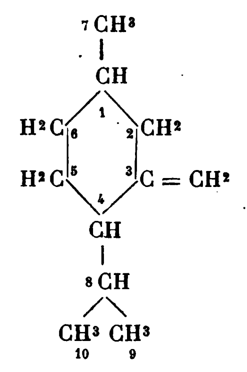
Le nouveau terpène est un liquide mobile, d'odeur terpénique faiblement menthée, qui bout à 64°-65° sous $9^{mm}$ et à 177°-179° sous $744^{mm}$ :

$$d_0 = 0{,}8518, \qquad d^4_{8,9} = 0{,}8479, \qquad n_D^{8,9} = 1{,}47860.$$

Analyse : C, 87,98; H, 12,32. Calculé pour $C^{11}H^{18}$ : C, 88,00; H, 12,00.

Il donne un dibromhydrate liquide stable. Trouvé : Br = 50,91. Calculé pour $C^{11}H^{20}Br^2$ : Br = 51,28.

*Méthène*-3 *menthane*.



Il s'obtient dans les mêmes conditions que le précédent, mais en partant de la menthone.

C'est un liquide mobile, d'odeur menthée et terpénique un peu plus forte que celle du méthène-terpène; il bout à 72°-74° sous 10mm :

$$d_0 = 0,8452, \quad d_{10,6}^{4} = 1,8371, \quad n_D^{10,6} = 1,46510.$$

Analyse : C, 86,41 ; H, 13,26. Calculé pour $C^{11}H^{20}$ : C, 86,61 ; H, 13,39.

Pas plus que le précédent, il ne m'a donné de nitrosochlorure.

*Triméthyl-2-5-8 nonène-5.*

$$CH^3-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}H-CH^2-CH^2-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}H-CH^3.$$

Cet hydrocarbure se produit quand on essaie d'éthérifier le méthyldiisoamylcarbinol par l'anhydride acétique. C'est un liquide assez mobile, faiblement odorant, qui bout à 74°-76° sous 9mm :

$$d_0 = 0,7768, \quad d_{12,3}^{4} = 0,7678, \quad n_D^{12,3} = 1,43521.$$

Analyse: C, 85,40; H, 14,32. Calculé pour $C^{12}H^{24}$ : C, 85,71 ; H, 14,29.

Par oxydation sulfochromique, il ne donne que de l'acide acétique et de l'acide isovalérianique, ce qui fixe sa constitution.

*Phénylméthoéthène.*

$$C^6H^5-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}=CH^2.$$

Le phényldiméthylcarbinol se déshydrate quand on cherche à l'éthérifier, soit par l'anhydride acétique, soit par le chlorure d'acétyle, soit par l'acide iodhydrique gazeux et sec. Le phénylméthoéthène qui en résulte est un liquide mobile, d'odeur benzénique qui bout à 158°-160°

sous $748^{mm}$ [1]. $d^4_{9,6} = 0,9165$, $n_D^{9,6} = 1,54207$. Analyse : C, 91,41 ; H, 8,88. Calculé pour $C^9H^{10}$ : C, 91,53 ; H, 8,47.

Il se polymérise partiellement par distillation et même peu à peu à la température ordinaire, sous forme de glomérules blancs qui tapissent le flacon.

Il donne un dibromure liquide qui distille à 111°-114° sous $7^{mm}$ en se décomposant fortement.

*Dimère.* — En essayant de l'éthérifier par l'acide chlorhydrique concentré à 140° en autoclave (méthode d'Errera), je n'ai obtenu qu'un chlorhydrate très impur et, comme produit principal, le di-phénylméthoéthène qui cristallise dans l'alcool en beaux prismes tricliniques [2] incolores, fusibles à 52°-53°, et qui distille à 158°-159° sous $8^{mm}$.

*Phényl-1 méthyl-2 propène-1.*

$$C^6H^5 - CH = \underset{}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}} - CH^3.$$

Comme son homologue inférieur, le benzyldiméthylcarbinol se déshydrate quand on essaie de l'éthérifier. L'hydrocarbure produit est un liquide mobile, fortement odorant, qui bout à 183°-185° sous $748^{mm}$ et à 76°-77° sous $11^{mm}$. $d_0 = 0,9298$, $d^4_{11} = 0,9205$, $n_D^{11} = 1,53707$. Analyse : C, 90,50 ; H, 9,20. Calculé : C, 90,91 ; H, 9,09.

Par oxydation sulfochromique il m'a donné de l'acétone, de l'acide benzoïque et un peu de benzaldéhyde, ce qui l'identifie avec l'hydrocarbure déjà obtenu par Perkin [3], Fittig et Jayne [4], Liebmann [5].

---

(1) C'est par erreur que le point d'ébullition a été indiqué 158°-160° sous $8^{mm}$ aux *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 685.

(2) L'étude cristallographique de cet hydrocarbure a été effectuée par mon collègue et ami M. Morel ; on la trouvera dans ma Thèse de doctorat (Lyon, 1901).

(3) *Chem. Society*, t. XXXV, p. 138.

(4) *Liebig's Ann.*, t. CCXVI, p. 117.

(5) *Liebig's Ann.*, t. CCLV, p. 274.

*Phényl-1 méthyl-3 butadiène-1-3.*

$$C^6H^5 - CH = CH - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} = CH^2.$$

Cet hydrocarbure résulte de l'action de la benzylidène acétone sur le méthyliodure de magnésium. Il bout à 115° sous 18$^{mm}$ et cristallise en lamelles brillantes fusibles à 27°. Analyse: C, 91,19; H, 8,90. Calculé pour $C^{11}H^{12}$ : C, 91,67; H, 8,33.

Il se polymérise très rapidement et se transforme en une masse colloïde, incolore, fortement réfringente, qui se dépolymérise, comme le métastyrolène, par chauffage à la pression ordinaire.

Cette facile polymérisation et la similitude de structure de sa chaîne latérale avec celle du diméthyl-2-4 pentadiène-2-4, étudié plus haut, ne permettent guère de douter de la constitution que je lui ai assignée.

*α-naphtylméthoéthène.*

$$\alpha\, C^{10}H^7 - \overset{\displaystyle CH^3}{\underset{}{\overset{|}{C}}} = CH^2.$$

C'est le produit de déshydratation de l'α-naphtyldiméthylcarbinol quand on essaie de l'éthérifier. C'est un liquide incolore, réfringent, très peu odorant, qui bout à 125° sous 8$^{mm}$ :

$$d_0 = 1{,}0208, \qquad d_9^4 = 1{,}0143, \qquad n_D^9 = 1{,}61435.$$

Analyse : C, 92,91; H, 7,35. Calculé pour $C^{13}H^{12}$ : C, 92,86; H, 7,14.

Il donne un picrate qu'on peut faire recristalliser dans l'alcool en fines aiguilles jaune vif, fusibles à 91°. Trouvé : Az = 10,40. Calculé : Az = 10,58.

*β-naphtylméthoéthène.*

$$\beta C^{10}H^7 - \underset{|}{\overset{CH^3}{C}} = CH^2.$$

Cet isomère du précédent se produit directement par l'action de la β-naphtylméthylcétone sur le méthyliodure de magnésium. Il cristallise dans l'alcool à 80 pour 100 en paillettes blanches, nacrées, fusibles à 46°-47° et dont l'odeur rappelle le diphényle. Rendement 80 pour 100. Analyse : C, 92,59; H, 7,47. Calculé pour $C^{13}H^{12}$ : C, 92,86; H, 7,14.

Son picrate cristallise dans l'alcool à 90° en aiguilles jaune orangé fusibles à 88°. Trouvé : Az = 10,50. Calculé : Az = 10,58.

*β-naphtyl-5 méthyl-2 hexène-?*

Afin de voir si l'instabilité des naphtylcarbinols tertiaires était générale dans la série β, j'ai fait réagir la β-naphtylméthylcétone sur l'isoamylbromure de magnésium. J'ai encore obtenu un hydrocarbure : liquide incolore, réfringent, assez mobile, peu odorant, qui bout à 175°-178° sous $10^{mm}$. Rendement 75 pour 100.

$$d_0 = 0,9808, \qquad d_9^4 = 0,9728, \qquad n_D^9 = 1,59124.$$

Analyse : C, 90,99; H, 9,05. Calculé pour $C^{17}H^{20}$ : C, 91,07; H, 8,93.

Son picrate, préparé en solution picrique concentrée et chaude, cristallise en petites boules orangées qui se dissocient très facilement au contact des dissolvants et fondent partiellement à 46°-47° en se décomposant. Trouvé : Az = 9,49. Calculé : Az = 9,40.

Je n'en ai pas préparé suffisamment pour l'oxyder et déterminer sa constitution.

On voit, en résumé, que les combinaisons organomagnésiennes permettent de réaliser facilement avec d'excellents rendements des synthèses d'hydrocarbures β-diéthyléniques, et, dans quelques autres cas, d'hydrocarbures monoéthyléniques aromatiques.

## CONCLUSIONS.

Des recherches qui précèdent résultent les conclusions suivantes :

I. Les éthers halogénés (bromures et iodures) des alcools saturés de la série grasse et de la série aromatique réagissent facilement sur le magnésium en présence de l'éther anhydre en donnant des combinaisons organométalliques de formule générale

$$RMgI \quad \text{ou} \quad RMgBr.$$

La réaction est différente avec l'iodure et le bromure d'allyle qui donnent des combinaisons de la forme

$$C^3H^5MgI, C^3H^5I,$$

mais il est possible qu'elle redevienne normale lorsque la double liaison s'éloigne de l'élément halogène.

II. Les combinaisons organomagnésiennes, parfaitement solubles dans l'éther anhydre, peuvent être utilisées directement au sein de ce solvant. Elles peuvent remplacer dans la très grande majorité des cas les composés organozinciques sur lesquels elles présentent d'importants avantages : 1° elles sont d'une préparation très aisée et facilement maniables, sans le moindre danger d'inflammation ; 2° elles possèdent des aptitudes réactionnelles beaucoup plus grandes, réagissent plus vite, plus complètement et dans un plus grand nombre de circonstances ; 3° elles sont beaucoup plus nombreuses et, en particulier, elles peuvent contenir des résidus d'alcools

aromatiques, ce qui n'a pas été réalisé jusqu'à présent avec le zinc.

III. Leur décomposition par l'eau donne des hydrocarbures saturés, et cette réaction peut être utilisée dans un certain nombre de cas comme mode de préparation.

IV. Par certaines de leurs réactions, elles se rapprochent des composés organosodiques. Ainsi elles fixent le gaz carbonique en donnant des combinaisons qui, par l'action de l'eau, fournissent, avec de bons rendements, un acide monobasique de condensation en carbone supérieure d'une unité à celle de l'éther halogéné d'où l'on est parti.

V. Avec les aldéhydes grasses ou aromatiques, saturées ou non, et avec le furfurol, elles donnent en général des alcools secondaires et elles ne donnent pas lieu aux réactions secondaires qui, dans la méthode de Wagner, se présentent à partir du zinc-propyle.

En outre, les rendements, par rapport à l'éther halogéné employé, sont au moins doubles de ceux fournis par la méthode de Wagner.

VI. En réagissant sur les cétones grasses ou aromatiques, complètes ou incomplètes, elles conduisent généralement à des alcools tertiaires. Elles témoignent nettement ici d'affinités supérieures aux combinaisons organozinciques qui ne réagissent pas sur les cétones. De plus, elles permettent d'opérer sur les cétones en $-CO-CH^3$ qui restent inattaquées ou sont condensées par la méthode de Saytzeff (les combinaisons allylées exceptées).

Ces propriétés m'ont permis de réaliser des synthèses d'alcools tertiaires qu'on ne pouvait aborder auparavant que par la méthode de Boutlerow; encore celle-ci se trouvait-elle parfois complètement en défaut, comme c'est le cas pour le phényldiméthylcarbinol.

Enfin, les rendements obtenus ici sont au moins triples de ceux que fournit la méthode de Saytzeff.

VII. Par condensation avec les éthers-sels, les com-

binaisons organomagnésiennes conduisent à des alcools secondaires symétriques, au départ de l'éther formique, et à des alcools tertiaires symétriques, avec les autres éthers. En raison de sa facilité d'exécution et des excellents rendements qu'elle fournit, cette méthode paraît devoir remplacer la méthode de Boutlerow toutes les fois qu'on pourra disposer de l'éther-sel à la place du chlorure d'acide correspondant.

VIII. Ces recherches ont enfin montré que, en général, les alcools tertiaires et, quelquefois, les alcools secondaires incomplets qui présentent une double liaison en 2-3 par rapport à l'hydroxyle, sont instables et se déshydratent lorsqu'on essaie de les isoler, en donnant naissance à un hydrocarbure diéthylénique et non allénique. En outre, les alcools tertiaires dérivés des cétones cycliques et les β-naphtylcarbinols tertiaires ne sont pas stables ou ne le sont que très peu.

IX. L'application de ma méthode aux aldéhydes, aux cétones et aux éthers-sels, m'a permis de rendre très pratique la préparation de certains alcools, comme l'alcool isopropylique et le triméthylcarbinol ([1]), et de mettre sa valeur en évidence par vingt-neuf synthèses d'alcools ou d'hydrocarbures nouveaux ([2]).

---

([1]) Je pourrais ajouter l'alcool butylique secondaire, que je n'ai pas essayé de reproduire, mais qui doit se préparer très facilement par l'action du propanal sur le méthyliodure de magnésium, ou mieux par l'action de l'éthanal sur l'éthylbromure.

([2]) Laboratoire de Chimie générale de l'Institut chimique de Lyon.

# RECHERCHES SUR LA VISCOSITÉ DU SOUFRE;

PAR M. CH. MALUS (1),
Agrégé des Sciences physiques,
Préparateur de physique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

## INTRODUCTION.

L'étude de la vitesse de solidification du soufre surfondu a permis à M. Gernez de suivre les modifications qu'éprouve le soufre lorsqu'on le porte à des températures plus ou moins élevées et qu'on l'y maintient plus ou moins longtemps. Les recherches classiques de M. Gernez ont porté surtout sur les températures où ne se manifeste point encore la viscosité du soufre. Les recherches que l'on va lire, au contraire, ont eu pour principal objet de déterminer les conditions dans lesquelles apparaît ou disparaît cette viscosité. Elles sont donc la suite naturelle des recherches de M. Gernez (*Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. I, p. 239; 1884, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 266; 1884, et t. VIII, p. 233; 1886).

## CHAPITRE I.

### Disposition des expériences.

*Préparation du soufre.* — Dans un flacon rempli de sulfure de carbone bien pur, on met un excès de soufre en fleur; on place ce flacon à l'intérieur d'une enceinte calorimétrique de Berthelot; l'espace annulaire compris

(1) La mort a frappé M. Ch. Malus, le 31 octobre 1900, sans lui permettre de terminer ses recherches; nous nous sommes fait un pieux devoir d'extraire de ses registres d'expériences tout ce qui nous a paru assez achevé pour être livré au public. *P. Duhem.*

entre les parois de cette enceinte est rempli d'eau bouillante. Lorsque la température de la solution atteint 40° C., on la verse sur un filtre porté par un entonnoir à filtration chaude; la solution filtrée est reçue dans un cristallisoir.

Ce cristallisoir est plongé au sein d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, et le liquide est continuellement agité. Le soufre se précipite alors sous forme d'une poudre fine.

Ce soufre, placé entre des feuilles de papier-filtre, est mis sous presse; on l'y laisse pendant plusieurs mois. Il est alors broyé et placé pendant quarante-huit heures dans une étuve dont la température a été maintenue, en général, entre 70° et 80°; quelquefois, les oscillations de cette température ont atteint une plus grande amplitude, sans jamais dépasser 40° comme limite inférieure, ni 85° comme limite supérieure.

Le soufre, au sortir de cette étuve, est parfaitement exempt de sulfure de carbone. Il est broyé de nouveau, tamisé au moyen d'une passoire en tôle à mailles très fines; la poussière ainsi obtenue est alors introduite dans les tubes en verre où elle sera ultérieurement étudiée; ces tubes, remplis de soufre, sont coiffés d'un chapeau de papier écolier qui met obstacle à l'introduction des poussières et conservés à l'abri de la lumière solaire.

*Tubes en verre; lavage de ces tubes; introduction du soufre.* — Les tubes de verre effilé où le soufre sera fondu, puis solidifié, ont une longueur d'environ $1^{m}$; ils doivent être à peu près cylindriques; leur diamètre intérieur doit être supérieur à $1^{mm},4$ et inférieur à $2^{mm}$; leur épaisseur ne doit pas dépasser $0^{mm},2$. La Société centrale de produits chimiques avait fourni un grand nombre de tubes où le constructeur s'était efforcé de réaliser ces conditions; on choisissait ceux de ces tubes dont les dimensions étaient comprises dans les limites indiquées; l'essai des dimensions intérieures se faisait par l'introduction de baguettes de verre préalablement calibrées au palmer.

Les tubes acceptés étaient introduits par petits paquets dans de larges tubes de verre.

Le tube large était fermé à la lampe à l'une de ses extrémités; on y introduisait de l'acide sulfurique concentré que l'on y faisait bouillir pendant plusieurs heures. L'acide sulfurique était ensuite remplacé par de l'eau distillée, que l'on renouvelait plusieurs fois, puis par de l'alcool.

Alors, on effilait à la lampe les deux extrémités du tube large et on le chauffait doucement avec une lampe à alcool, tout en y faisant passer un courant d'air sec; lorsque la dessiccation était parfaite, on scellait à la lampe les deux extrémités du tube large; les tubes minces pouvaient alors être conservés parfaitement propres et secs jusqu'au moment du remplissage.

Au moment de remplir un des tubes effilés, on fermait à la lampe une extrémité; l'autre extrémité était munie d'un très petit entonnoir en verre fabriqué par M. Hémot; on versait peu à peu, par cet entonnoir, la poussière de soufre; on tassait la poussière avec une baguette de verre, nettoyée comme les tubes effilés et présentant un petit bouton à son extrémité; avec une autre baguette, on enlevait la majeure partie du soufre qui demeurait adhérent aux parois du tube de verre, au-dessus du niveau de la poussière tassée; le soufre qui souillait l'orifice du tube était enlevé avec du papier buvard.

La colonne de poussière de soufre tassée avait, dans la plupart des cas, une longueur de $8^{cm}$ à $9^{cm}$; la fusion réduisait cette longueur à $5^{cm}$ ou $6^{cm}$.

*Bains de fusion.* — Le tube effilé renfermant le soufre solide devait être porté à une température plus ou moins élevée.

Lorsque la température que l'on se proposait d'obtenir était celle de $129°,5$, on employait l'ébullition, à l'air libre, d'une solution saturée de chlorure de calcium; le

tube en verre contenant le soufre était plongé directement dans le liquide bouillant.

Dans la plupart des cas étudiés en ce Travail, le soufre était porté à une température très supérieure à 129°, 5; souvent, cette température devait être maintenue aussi constante que possible pendant un temps prolongé. On avait alors recours à l'ébullition continue et énergique de liquides déterminés, dans une bouteille en fer munie d'un réfrigérant à condensation. Les tubes à soufre en expérience étaient placés dans une enceinte de fonte qu'entourait la vapeur. Un cylindre en terre réfractaire garantissait au besoin la bouteille de fonte contre le rayonnement.

Les vapeurs employées et les températures obtenues ont été les suivantes :

| | |
|---|---|
| Acétate d'amyle | 138° |
| Aniline | 183 |
| Diphénylamine | 310 |
| Mercure | 357 |
| Soufre | 448 |

Enfin, des bains d'huile ou d'huile de vaseline ont permis de réaliser des températures comprises entre 215° et 220°.

*Dans ce qui suit, la température du bain de fusion employé dans une expérience est toujours désignée par la lettre* T. C'est d'ailleurs la notation employée par M. Gernez dans ses diverses recherches.

Le soufre, primitivement en poussière, étant fondu, il forme, dans le tube étroit qui le renferme, une colonne interrompue par de nombreuses bulles gazeuses; la présence de ces bulles rendrait impossible l'observation de la vitesse de solidification du soufre. Aussi, dès que le soufre est fondu (il suffit, pour qu'il le soit, qu'il ait séjourné quelques instants dans le bain de fusion), on sort le tube de verre de l'étuve et, par quelques brusques secousses, on oblige les bulles à s'élever au sein du soufre liquide et

à venir crever à la surface. Lorsqu'elles ont été complètement chassées, on replace le tube dans le bain ou dans l'étuve; on peut l'y laisser séjourner aussi longtemps que l'on veut sans qu'il se forme de nouvelles bulles.

Conformément à la notation employée par M. Gernez, *nous désignerons toujours par la lettre* $\tau$ *la durée de séjour du soufre dans le bain ou dans l'étuve de fusion.*

*Bains de surfusion.* — La solidification du soufre était généralement observée à une température voisine de 100°; pour obtenir cette température, on se servait d'eau distillée bouillant sous la pression atmosphérique; dans quelques cas, on a eu besoin d'une température supérieure à 100°, mais ne dépassant pas 110°; on l'a obtenue en ajoutant à l'eau distillée une quantité convenable de chlorure de calcium. Selon la notation de M. Gernez, *nous désignerons toujours par la lettre t la température du bain où le soufre demeurait un certain temps en surfusion et était ensuite congelé.*

Le liquide formant le bain de surfusion était contenu dans un vase cylindrique en verre de Bohême, ayant au moins $4^{lit},5$ de capacité et $15^{cm}$ de diamètre. Le fond de ce vase reposait sur un large bain de sable que chauffait un réchaud à gaz; un robinet à pointeau permettait de régler l'admission du gaz. Les pertes dues à l'évaporation étaient compensées, de temps à autre, par une addition d'eau bouillante qu'amenait un tube de verre muni d'un robinet. L'agitation du bain était produite par l'air qu'un écoulement d'eau, variable à volonté, chassait d'un flacon.

La température du bain était donnée par un thermomètre Hémot, dont les divisions représentaient 0°,2.

Dans le bain de fusion plongent verticalement des réglettes en verre [1] dont la face postérieure est recouverte d'un émail blanc opaque, tandis que la face antérieure est divisée par des traits noirs, horizontaux, distants

---

[1] Ces réglettes avaient été fabriquées par M. Hémot.

l'un de l'autre de $5^{mm}$. Deux bagues de cuivre, dont l'une, placée à la partie supérieure, porte un petit anneau, tandis que l'autre, située à la partie inférieure, est munie d'un petit godet, reçoivent le tube à soufre au sortir du bain de fusion et le tiennent vertical à la face antérieure de la réglette de verre.

Une lampe à gaz, munie d'un réflecteur, éclairait vivement la réglette divisée et la colonne de soufre.

*Solidification du soufre. Observations de la vitesse de solidification.* — Le tube de verre plein de soufre liquide demeure un certain temps, à l'état de surfusion, dans le bain dont la température est inférieure à son point de fusion.

*Dans ce qui va suivre, nous désignerons par la lettre* $\tau$ *la durée de séjour du soufre dans le bain de surfusion, avant l'instant de la congélation;* c'est la notation adoptée par M. Gernez.

Au bout du temps $\tau'$, on détermine la congélation du soufre. Le procédé employé diffère selon l'espèce de soufre solide que l'on veut produire; M. Gernez a donné, à cet égard, des indications minutieuses dont nous n'avons eu qu'à constater la rigoureuse exactitude.

Le plus souvent, nous nous proposions de congeler le soufre à l'état de *soufre monoclinique* (ou *prismatique*); il suffisait pour cela de toucher la surface du soufre liquide avec une baguette de verre, ou mieux avec un fil capillaire creux, dont on avait plongé l'extrémité dans du soufre fondu au bain d'huile et porté à une température voisine de 125°; en se refroidissant, ce soufre avait pris la forme de soufre monoclinique; il déterminait la solidification sous cette forme de la colonne de soufre que l'on voulait étudier.

La congélation sous forme de *soufre rhombique* (ou *octaédrique*), très lente, a été peu employée dans ce Travail; elle nécessite le semis d'un germe rhombique très petit. Une masse un peu considérable de soufre rhombique détermine la solidification sous forme monoclinique; elle

agit dans ce cas comme agirait un corps froid. Cette interprétation de M. Gernez est confirmée par l'observation suivante, où nous avons vu une masse notable de soufre rhombique, mais porté à une température voisine de son point de fusion, provoquer la congélation sous forme rhombique.

Une baguette portant un petit germe rhombique est introduite dans le tube qui contient le soufre liquide; au-dessus du niveau de ce dernier, des gouttelettes liquides sont éparpillées contre la paroi du tube; raclées par l'extrémité de la baguette, ces gouttelettes fournissent un assez gros bouchon de soufre rhombique *chaud;* amené au contact de la colonne de soufre liquide, ce bouchon en détermine la solidification sous forme rhombique.

Pour obtenir la solidification sous la forme de *soufre nacré,* forme découverte par M. Gernez, il suffit, comme l'indique ce physicien, de serrer avec une pince métallique froide le tube de verre qui contient le soufre liquide; à partir du point touché, le soufre nacré se développe sous forme de longs cristaux d'aspect soyeux et chatoyant.

Nous avons fait quelques études sur la transformation du soufre nacré en soufre monoclinique; il suffisait pour cela, après que le soufre s'était congelé sous forme nacrée, d'en toucher la surface avec un germe monoclinique.

Pour déterminer la vitesse de solidification du soufre, il suffit de noter, au moyen d'un chronomètre à pointage, les instants où la surface de séparation du soufre solide et du soufre liquide passe devant les différentes divisions que porte la règle de verre émaillée.

*Dorénavant,* suivant la notation de M. Gernez, *nous désignerons par la lettre* $\Delta$ *la durée de solidification du soufre, c'est-à-dire le nombre des secondes employées par la surface de séparation du soufre solide et du soufre liquide pour progresser de* $1^{cm}$.

Lorsque nous étudierons la *transformation du soufre*

*nacré en soufre monoclinique, la même lettre Δ représentera la durée de cette transformation.*

L'observation de la durée de solidification du soufre serait assez aisée si la surface de séparation du solide et du liquide était une surface plane, horizontale, progressant d'un mouvement uniforme. En réalité, lorsque, dans un tube de $2^{mm}$ de diamètre et à une température voisine de $100^{o}$, le soufre se congèle à l'état monoclinique, la surface de séparation du solide et du liquide n'est pas constamment plane. Plane au début, elle ne tarde pas à émettre un pointement solide qui, s'allongeant beaucoup plus vite que la masse environnante, semble tomber, tandis que, par contraste, le reste de la colonne solide semble ralentir sa marche. Mais, bientôt, le pointement cesse de s'allonger, tandis qu'un autre pointement se forme en un autre point. La surface redevient alors plane, mais pour un instant seulement, car le même accident ne tarde pas à se reproduire.

Lorsque cette formation de pointements se produit d'une manière quelque peu accentuée, le temps pris par la partie la plus basse de la colonne solide pour s'abaisser de $1^{cm}$ varie d'une manière irrégulière, mais assez sensible, d'une division de l'échelle à la suivante; pour obtenir la valeur de Δ, il est nécessaire de prendre la moyenne d'un certain nombre de lectures successives.

Voici deux exemples, pris au hasard dans le registre d'expériences, où la marche de la surface de séparation a été suivie sur une longueur de $6^{cm}$. Dans l'un, A, la surface de séparation du solide et du liquide émettait des pointements, et dans l'autre, B, elle n'en produisait pas.

Les valeurs observées pour Δ ont été :

| | | A. | B. |
|---|---|---|---|
| | | sec | sec |
| 1er centimètre.... | Δ = | 10,50 | 2,83 |
| 2e » .... | | 10 | 2,67 |
| 3e » .... | | 12 | 2,60 |
| 4e » .... | | 10,75 | 3,00 |
| 5e » .... | | 12,25 | 2,65 |
| 6e » .... | | 10,75 | 2,75 |
| Moyenne... | Δ = | 11,21 | 2,75 |

La difficulté que nous venons de signaler devient bien plus grave lorsque l'on se propose de mesurer la durée de solidification du soufre nacré. Dans ce cas, du bouchon de soufre solide qui a pris naissance au point du tube de verre brusquement refroidi, partent des baguettes cristallines extrêmement minces; ces baguettes s'avancent au sein du liquide d'une allure qui n'est guère uniforme, en sorte que les mesures de $\Delta$ ne comportent plus de précision.

La solidification sous forme de soufre monoclinique, à une température de 109° ou 110°, peut, dans certains cas, donner des phénomènes analogues. On les observe bien, en particulier, avec du soufre qui a été maintenu dix minutes à la température d'ébullition du mercure avant d'être amené dans le bain de surfusion à 110°. Au contact d'un germe de soufre monoclinique, il se forme de longues baguettes difficiles à distinguer du liquide, surtout à leur extrémité, et ayant une ressemblance frappante avec le soufre nacré. Ces baguettes, cependant, ne sont point formées de soufre nacré, car les baguettes nacrées fondent déjà dans un bain à 106°,6. Nous avons même pu observer que des baguettes nacrées, obtenues en pinçant avec un métal froid le tube qui contient le soufre liquide, fondaient lorsque le tube se trouvait plongé dans un bain à 103°,8 et s'accroissaient, au contraire, lorsque la température du bain s'abaissait à 102°,6.

## CHAPITRE II.

### Production et propriétés du soufre $S_1$ et du soufre $S_2$.

I. — Propriétés du soufre chauffé pendant quelques minutes a la température d'ébullition du mercure et étudié aussitôt après la sortie du bain de fusion. — Soufre $S_1$.

Prenons un tube rempli de soufre solide préparé selon la méthode indiquée au Chapitre I et plaçons-le dans une

étuve qu'entoure la vapeur du mercure en ébullition : $T = 357^\circ$.

Aussitôt le soufre fondu, enlevons les bulles gazeuses par quelques secousses rapides et replaçons le tube dans l'enceinte chauffée à 357°, de telle sorte qu'il y séjourne, en tout, dix ou quinze minutes : $\tau = 15^m$. Sortons alors le tube de l'étuve.

*Couleur.* — Au moment de la sortie de l'étuve, le soufre est noir comme de l'encre de Chine; en quelques secondes, il s'éclaircit au point de devenir rougeâtre, puis jaune miel si on le plonge dans un bain à 100°; c'est seulement au bout de plusieurs heures de séjour dans ce bain qu'il redevient jaune clair.

*Formation de bulles gazeuses.* — Bien que les bulles gazeuses qui interrompaient la colonne liquide, aussitôt après la fusion, aient été enlevées par des secousses, au sortir du bain de fusion, le soufre présente de nombreuses bulles, surtout à la partie inférieure du tube. L'introduction du tube dans un bain de surfusion dont la température avoisine 100° est bientôt suivie de la formation de nouvelles bulles; ces bulles apparaissent tout le long de la colonne de soufre, mais principalement à la partie inférieure. Ces bulles grossissent; d'autres naissent à leur voisinage.

*Viscosité.* — Ces bulles ont des formes irrégulières; elles demeurent parfaitement immobiles dans le soufre, même lorsque le tube est secoué énergiquement.

Le soufre étudié est, en effet, très visqueux aux températures voisines de 100°. On peut s'en assurer en plongeant une fine baguette de verre dans le tube qui vient d'être trempé au sein du bain de surfusion; les mouvements de va-et-vient de cette baguette éprouvent une résistance analogue à celle qu'opposerait une colle épaisse.

*Forme du ménisque.* — Cette viscosité est encore mise en évidence par l'aspect que présente la surface terminale du soufre.

Au sortir du bain de fusion, cette surface terminale est presque plane.

Durant les quelques secondes qui séparent l'instant où le tube quitte le bain de fusion de l'instant où il est plongé dans le bain de surfusion, la colonne de soufre liquide éprouve un retrait considérable. En général, il fallait de huit à onze secondes pour effectuer cette trempe, et le retrait éprouvé pendant ce temps par une colonne liquide longue de $7^{cm}$ à $8^{cm}$ était de $5^{mm}$ à $6^{mm}$.

Mais on pouvait observer un retrait bien plus considérable; il suffisait de maintenir le tube environ une minute dans la vapeur qui surmonte le bain de fusion; dans ces conditions le niveau du mercure baissait d'environ $3^{cm}$.

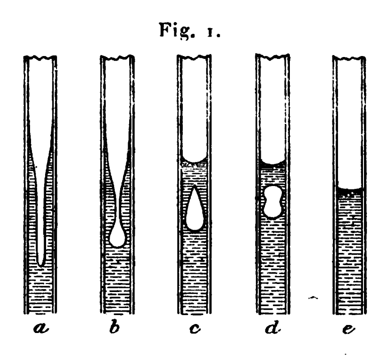
Pendant que s'effectue ce retrait, avant immersion du tube dans le bain de surfusion, la surface terminale du soufre liquide demeure très peu concave; elle laisse seulement, à la surface des parois de verre qu'elle délaisse, une gaine extrêmement mince, comme le ferait un liquide peu visqueux mais mouillant le verre.

Si, avant de plonger le tube dans le bain de surfusion, on a laissé au retrait le temps de se produire complètement, la surface terminale du soufre ne subit plus de changement appréciable après l'immersion dans le bain de surfusion. Seulement la gaine liquide demeurée adhérente aux parois du tube se change peu à peu en un chapelet d'index liquides.

Il n'en est plus de même si la trempe a été assez brusque (huit à onze secondes) pour que le retrait n'ait pas eu le temps de s'achever. Ce retrait continue de se produire pendant le séjour dans le bain de fusion; mais la ligne le long de laquelle la surface du soufre rejoint la surface du verre demeure immobile; seule, la partie centrale du ménisque se déprime et s'enfonce dans le soufre visqueux; elle se creuse d'une cavité en forme de doigt de gant dont la profondeur peut atteindre jusqu'à $2^{cm},5$ au bout de trois ou quatre minutes (*fig.* 1, *a*). Par suite du lent

écoulement du liquide qui forme les parois de cette cavité, le fond remonte peu à peu; en même temps, à quelques millimètres au-dessus de ce fond, il se forme un bourrelet liquide (*fig.* 1, *b*) dont la lumière se resserre graduelle-

Fig. 1.




ment, jusqu'au moment où le bourrelet se transforme en un index liquide emprisonnant une bulle gazeuse (*fig.* 1, *c*, *d*); cette bulle s'élève graduellement et finit par crever à la surface, qui demeure faiblement concave (*fig.* 1, *e*).

*Formation de soufre mou par la trempe à basse température.* — Après quelques instants de séjour dans le bain de surfusion, dont la température avoisine 100°, sortons le tube et brisons-le; nous en extrayons un filet de soufre mou qu'il est aisé de pétrir et d'étirer entre les doigts; mais bientôt, au contact des doigts qui le manipulent, de l'air et de l'eau restée sur le tube, le soufre obtenu devient dur et opaque.

Si l'on plonge dans l'eau froide un tube qui est demeuré quelques instants dans le bain de surfusion à 100°, le soufre n'éprouve aucune modification appréciable de couleur, de structure et de transparence; cependant, en brisant le tube, on constate que l'on a non plus du soufre visqueux, mais du soufre mou; ainsi, *le soufre chauffé quelques minutes à 357° passe sans aucune discontinuité de l'état de fluide non visqueux qu'il présente à haute température à l'état de fluide visqueux qu'il présente à* 100°, *et*

*de ce dernier état à l'état de soufre mou qu'il prend à la température ordinaire.*

Le soufre que nous étudions, maintenu quelques instants à 100°, puis plongé dans l'eau froide, demeure parfaitement transparent pendant quelques minutes; bientôt de nouvelles bulles gazeuses apparaissent; puis de fines aiguilles de soufre dur, d'un jaune plus clair que le soufre mou, y prennent naissance, principalement à la surface des bulles gazeuses; elles envahissent irrégulièrement la masse à laquelle elles donnent un aspect laiteux; cependant, au bout de plusieurs heures, on distingue encore dans la colonne de soufre des régions transparentes formées de soufre mou.

Au lieu de plonger le soufre pendant quelques minutes dans un bain de surfusion dont la température avoisine 100°, portons-le brusquement (huit à onze secondes) du bain de fusion, chauffé à 357°, à un bain d'eau froide (10° environ). Dans ces conditions, nous obtenons encore un cylindre transparent de soufre mou, qui garde cet état pendant plusieurs jours; tôt ou tard, cependant, la transformation spontanée en soufre dur commence en certains points et envahit progressivement toute la masse.

*Solidification en soufre monoclinique; sa durée.* — Le tube ayant été porté brusquement (huit à onze secondes) du bain de fusion au bain de surfusion, dont la température avoisine 100°, semons aussitôt à la surface du soufre visqueux un germe monoclinique; au bout de deux minutes environ, la solidification commence; une surface plane très nette sépare le soufre solide du soufre visqueux et descend lentement dans le tube; le mouvement de cette surface ne se produit pas d'une manière uniforme; il est au contraire accéléré; chaque centimètre gagné par la colonne solide est parcouru en un temps beaucoup moins grand que le centimètre précédent; la vitesse initiale dépend à un haut degré du temps $\tau'$ qui s'est écoulé entre

la trempe du tube dans le bain de surfusion et le moment où cette vitesse est observée.

Voici les observations fournies par trois tubes; deux étudiés dans les conditions suivantes :

$$T = 357^{\circ}, \quad \tau = 15^{m}, \quad t = 100^{\circ},1, \quad \tau' = 5^{m} \text{ à } 6^{m},$$

et le troisième pour lequel, toutes choses égales d'ailleurs,

$$\tau' = 10^{m} \text{ à } 11^{m}.$$

| | Valeurs de Δ. | | |
|---|---|---|---|
| | Premier tube. | Deuxième tube. | Troisième tube. |
| | m s | m s | s |
| Premier centimètre.... | 2.15 | 2. 2 | 60 |
| Deuxième » .... | 1.36 | 1.36 | 57 |
| Troisième » .... | 1.16 | 1.11 | 50 |
| Quatrième » .... | 1. 1 | 59 | 44 |
| Cinquième » .... | 〃 | 53 | 〃 |

*Résumé. Définition du soufre* $S_1$. — En résumé, du soufre neuf, chauffé dix ou quinze minutes à la température d'ébullition du mercure, possède les propriétés suivantes :

*Couleur.* — Tandis que la température baisse jusqu'à 100°, la couleur varie du noir au *jaune miel* et garde un certain temps cette nuance.

*Bulles gazeuses.* — Au voisinage de 100°, le soufre donne naissance à de nombreuses bulles gazeuses.

*Consistance.* — Fluide à haute température, ce soufre est *visqueux* à 100° et *mou* à 15°.

*Durée de solidification.* — Observée au bout d'un séjour $\tau'$ égal à cinq minutes, dans un bain de surfusion porté à 100°, la durée de solidification Δ est voisine de deux minutes. Elle diminue rapidement lorsqu'on fait croître la durée $\tau'$ du séjour dans le bain de surfusion.

*Toutes les fois que le soufre présentera ces diverses propriétés, nous dirons qu'il est à l'état de soufre* $S_1$.

## II. — Propriétés du soufre chauffé pendant plusieurs heures à la température d'ébullition du mercure. — Soufre $S_2$.

Opérons exactement comme dans le cas précédent, mais, au lieu de laisser séjourner le tube qui contient le soufre liquide seulement dix ou quinze minutes à la température d'ébullition du mercure, maintenons-le à cette température au moins pendant trois heures. Les conditions de nos observations seront alors les suivantes :

$$T = 357°, \qquad \tau > 3^h.$$

Enlevons le soufre de l'étuve chauffée par les vapeurs de mercure et, brusquement (huit à onze secondes), plongeons-le dans le bain de surfusion dont la température avoisine 100°.

*Couleur.* — Le soufre qui, au sortir du bain de fusion, était d'un noir d'encre de Chine, se décolore en quelques secondes et cette décoloration, au lieu de s'arrêter au jaune rougeâtre ou au jaune miel, se poursuit jusqu'à ce que le soufre présente la nuance jaune clair.

Toutefois, et nous verrons plus loin l'importance de cette remarque, une petite partie de la colonne de soufre liquide, celle qui est voisine de la surface terminale, ne subit pas toujours la décoloration complète et conserve un certain temps la nuance jaune miel qui caractérise le soufre $S_1$. La longueur de la colonne de soufre qui ne subit pas la décoloration complète atteint, en général, $7^{mm}$ ou $8^{mm}$ lorsque le soufre a été maintenu trois heures dans le bain de fusion; pour les tubes chauffés plus longtemps, elle est plus faible; elle peut même disparaître complètement lorsque le soufre a été maintenu dix ou douze heures à la température d'ébullition du mercure.

Le reste de la colonne de soufre a, nous l'avons dit, une nuance jaune clair lorsqu'on l'observe dans un bain dont

la température avoisine 100°. Si ce même soufre, au sortir du bain de fusion, est plongé dans de l'eau chauffée à 73°, il s'y montre presque incolore; la température de l'eau s'élevant progressivement de 73° à 100°, la nuance du soufre s'accentue peu à peu et revient au jaune clair.

*Bulles gazeuses.* — Il est rare, surtout si l'on a prolongé le séjour du soufre dans le bain de fusion, que l'introduction dans le bain de surfusion soit suivie de la formation de bulles gazeuses. Quelquefois, au moment où elle quitte la vapeur de mercure, la colonne de soufre liquide est coupée par une bulle gazeuse, rarement par deux; mais, aussitôt que le tube est plongé dans l'eau bouillante, ces bulles s'élèvent instantanément et viennent crever à la surface.

*Fluidité.* — La rapidité de l'ascension des bulles gazeuses au sein de la colonne de soufre liquide montre clairement que ce soufre n'est point visqueux; l'introduction d'une fine baguette de verre permet également de reconnaître que le soufre, chauffé au moins trois heures à 357°, demeure parfaitement fluide lorsqu'on l'amène à la température de 100°.

*Forme du ménisque.* — Toutefois, lorsque la durée $\tau$ du séjour du soufre dans le bain de fusion n'a pas dépassé trois ou quatre heures, la colonne de soufre fluide est généralement surmontée d'une colonne beaucoup plus courte ($7^{mm}$ à $8^{mm}$) de soufre visqueux; cette viscosité de la région qui avoisine la surface terminale, viscosité qu'annonce, en général, la couleur jaune miel de cette région, se traduit par la formation d'un ménisque creusé en doigt de gant, semblable à celui que donne le soufre $S_1$.

Au contraire, lorsque la durée $\tau$ du séjour dans le bain de fusion a atteint dix ou douze heures, il arrive souvent que le ménisque qui termine le soufre liquide est très peu concave; la colonne, tout entière, est alors parfaitement fluide.

*Formation de soufre dur par la trempe à basse température.* — Plongeons dans l'eau froide le soufre qui a séjourné plus de trois heures dans la vapeur du mercure en ébullition; que cette immersion soit immédiate, ou que le soufre ait séjourné quelques minutes dans un bain à 100°, elle est aussitôt suivie de la formation de soufre dur, et, en quelques secondes, la congélation a envahi toute la colonne de soufre, qui apparaît opaque et de nuance jaune paille. Seule, une colonne de quelques millimètres de long, voisine de la surface terminale, demeure un certain temps transparente, surtout lorsque le séjour du soufre dans le bain de fusion a atteint seulement trois ou quatre heures; cette colonne, qui eût donné du soufre visqueux à 100°, a fourni du soufre mou par la trempe à l'eau froide.

*Durée Δ de la solidification monoclinique; elle est indépendante de la durée τ′ du séjour dans le bain de surfusion.* — Au sortir de la vapeur de mercure en ébullition, le tube contenant le soufre fondu est plongé brusquement (huit à onze secondes) dans un bain de surfusion dont la température $t$ avoisine 100°. On l'y laisse séjourner pendant un temps $\tau'$ et l'on y sème alors un germe de soufre monoclinique.

La solidification se produit très régulièrement. La surface de séparation du soufre solide et du soufre liquide est nette; elle progresse d'un mouvement uniforme; *le temps Δ qui lui est nécessaire pour avancer de* $1^{cm}$ *dépend de la température du bain de surfusion, mais il ne dépend ni de la durée τ du séjour dans le bain de fusion, ni de la durée τ′ du séjour dans le bain de surfusion.*

Pour $t = 100°$, $\Delta = 5^s,25$ environ.

Voici d'abord quelques exemples de l'uniformité avec laquelle progresse la solidification.

$T = 360°$, $t = 100°,2$.

| | Premier tube. | Deuxième tube. | Troisième tube. |
|---|---|---|---|
| | $\tau = 6^h 45^m$, | $\tau = 6^h 41^m$, | $\tau = 5^h\ 1^m$. |
| | $\tau' = 16^m$. | $\tau' = 15^m$. | $\tau' = 15^m$. |
| | Valeurs de $\Delta$. | | |
| | s | s | s |
| Premier centimètre... | 5,90 | 5,34 | 6,15 |
| Deuxième » ... | 5,25 | 5,40 | 5,15 |
| Troisième » ... | 5,65 | 5,10 | 5,80 |
| Quatrième » ... | 5,20 | 5,30 | 5,40 |
| Cinquième » ... | 5,00 | 5,40 | 5,40 |
| Sixième » ... | 5,40 | 4,90 | 5,10 |
| | 5,40 | 5,24 | 5,50 |

Voici maintenant quelques déterminations prouvant que la valeur de $\Delta$ est, pour une même température $t$ du bain de surfusion, indépendante des durées $\tau$ et $\tau'$.

Ces diverses déterminations se rapportent à des valeurs de $t$ qui sont toutes comprises entre 100°,2 et 100°,6.

| T = 357°. | | | $t$ = 100°,2 à 100°,6. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\tau'$. | $\tau$. | $\Delta$. | $\tau'$. | $\tau$. | $\Delta$. |
| m m | h m | s | m | h m | s |
| 1 à 2 | 4.53 | 5,40 | 15 | 7. 1 | 5,50 |
| 5 à 6 | 4.52 | 5,21 | // | 7. 3 | 5,51 |
| 15 | 3.36 | 5,35 | 3 | 30.49 | 5,39 |
| // | 4.40 | 5,63 | 20 | 30.49 | 5,75 |
| // | // | 5,60 | 16 | 30.59 | 5,62 |
| // | // | 5,60 | 12 | 31.14 | 5,69 |
| // | 4.19 | 5,36 | 5 | 31.17 | 5,90 |
| // | 4.26 | 5,58 | 3 | 31.22 | 5,66 |
| // | 4.42 | 5,56 | 13 | 31.32 | 5,74 |
| // | 4.45 | 5,52 | 3 | 31.57 | 5,78 |
| // | 6. | 5,70 | 10 | 32. 6 | 5,52 |
| // | // | 5,66 | 2 | 32. 7 | 5,61 |
| // | // | 5,60 | 2.46 | 6.33 | 5,38 |
| // | 6. 7 | 5,51 | 4.38 | 6. | 5,63 |
| // | 6.13 | 5,55 | 4.49 | 5.51 | 5,08 |
| // | 6.35 | 5,63 | 4.52 | 5.37 | 5,33 |
| // | 6.57 | 5,55 | 5. 3 | 5.47 | 5,45 |

Pour que la loi que nous venons d'énoncer se trouve exactement vérifiée, il est nécessaire, en général, de faire abstraction de la partie de la colonne de soufre liquide qui avoisine la surface terminale; dans cette région, longue de quelques millimètres, qui demeure quelque temps visqueuse et de nuance jaune miel, la formation du soufre monoclinique se propage comme dans le soufre $S_1$, partant beaucoup plus lentement que dans le reste de la colonne liquide.

Voici, par exemple, un tube qui a été maintenu plusieurs heures à une température T variant entre 356° et 361°; ensuite, il a été plongé brusquement dans l'eau bouillante, et un germe monoclinique y a été semé; trois minutes ($\tau' = 3^{min}$) après l'introduction du tube dans le bain de surfusion, la solidification se manifeste, et l'on fait les observations suivantes :

VALEURS DE Δ POUR LES SIX PREMIERS CENTIMÈTRES :

$51^s,75$; $5^s,15$; $5^s,25$; $5^s$; $5^s,25$; $5^s,30$.

La majeure partie ($5^{mm}$ à $6^{mm}$) du premier centimètre était occupée par du soufre qui avait conservé la teinte jaune miel.

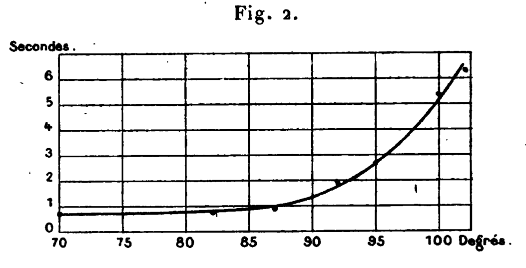
*Influence de la température t du bain de surfusion sur la valeur de* Δ. — Lorsque le soufre a été maintenu un temps $\tau$ supérieur à trois heures à une température T égale à 357° et qu'on le porte dans un bain de surfusion dont $t$ est la température, il y manifeste, au bout d'un temps $\tau'$, une durée Δ de solidification qui ne dépend ni de $\tau$, ni de $\tau'$, mais *cette durée* Δ *dépend de la température t du bain de surfusion et croît avec cette température.*

Cette variation a été suivie depuis $t = 70°$ jusqu'à $t = 102°$. Les résultats obtenus sont les suivants :

| Température $t$ du bain de surfusion. | Valeur de $\Delta$. |
| --- | --- |
| ° | s |
| 70 | 0, 7 |
| 82 | 0, 8 |
| 87 | 0,94 |
| 92 | 1,85 |
| 95 | 2,66 |
| 100 | 5,25 |
| 102 | 6,33 |

Si l'on porte les valeurs de $t$ en abscisses et les valeurs

Fig. 2.




de $\Delta$ en ordonnées, on obtient la courbe que représente la *fig.* 2.

La vitesse de solidification croît au fur et à mesure que la température du soufre liquide s'éloigne de la température de fusion; cette loi est conforme à celle que l'on observe pour la plupart des corps, notamment, selon les belles expériences de M. Gernez ([1]), pour la congélation du phosphore blanc.

*Durée $\Delta$ de la solidification orthorhombique.* — Dans le soufre que nous étudions, au lieu de semer un germe solide de soufre monoclinique, on peut semer un germe de soufre orthorhombique; la solidification est alors beaucoup plus lente que la solidification sous forme monoclinique, mais elle obéit à des lois semblables de tout point.

([1]) D. Gernez, *Comptes rendus,* t. XCV, p. 1278; 1882.

Tout d'abord *la surface de séparation du solide et du liquide s'avance, dans le tube, avec une vitesse uniforme;* voici une expérience qui le montre clairement; on a relevé les diverses valeurs $\frac{\Delta}{2}$ du temps mis par la surface de séparation pour franchir les diverses parties d'une échelle divisée en demi-centimètres.

$T = 360°$, $\tau = 6^h 26^m$, $t = 110°,3$, $\tau' =$ quelques secondes.

VALEURS DE $\frac{\Delta}{2}$ POUR LES HUIT PREMIERS DEMI-CENTIMÈTRES :

$5^m 43^s$, $5^m 31^s$, $5^m 29^s$, $5^m 18^s$, $5^m 8^s$, $5^m 40^s$, $5^m 0^s$, $5^m 29^s$.

*La durée $\Delta$ de la solidification orthorhombique est indépendante de la durée $\tau$ du séjour dans le bain de fusion et de la durée $\tau'$ du séjour dans le bain de surfusion, la température t de celui-ci ne variant pas.*

Cette loi découle clairement des expériences suivantes :

$T = 357°$ environ; $t = 100°$ environ.

| $\tau$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|
| h m 6.26 | quelques secondes | m s 10.50 |
| 4.28 | $11^m$ | 11.82 |
| 6.51 | $11^m$ | 9.53 |
| 5.17 | $2^h. 7^m$ | 9.45 |

La partie supérieure de la colonne de soufre liquide est souvent, nous l'avons dit, visqueuse et plus colorée que le reste de la colonne; au sein de ce soufre visqueux, la cristallisation orthorhombique marche plus lentement qu'au sein de la partie fluide et de nuance jaune clair; en outre, la valeur de $\Delta$ dépend alors de la durée $\tau'$ du séjour dans le bain de surfusion; elle diminue lorsque la valeur de $\tau'$ augmente; il en résulte que la surface de séparation du solide et du fluide s'avance, dans la région visqueuse, d'un mouvement accéléré.

Voici une expérience où ces caractères se marquent nettement :

Le tube à soufre a été maintenu cinq heures dix-sept

minutes à la température de 360°; une heure quarante minutes après son immersion dans l'eau bouillante, on observe que la partie la plus élevée de la colonne liquide est colorée en jaune miel sur une longueur de $1^{cm}$; on sème un germe orthorhombique et l'on observe les valeurs suivantes de $\frac{\Delta}{2}$.

VALEURS DE $\frac{\Delta}{2}$ POUR LES HUIT PREMIERS DEMI-CENTIMÈTRES :

$14^m39^s$, $10^m42^s$, $5^m50^s$, $4^m14^s$, $4^m57^s$, $4^m53^s$, $5^m10^s$, $4^m21^s$.

*Durée $\Delta$ de la solidification nacrée.* — Il suffit de serrer le tube de verre, au niveau où affleure le soufre liquide, avec une pince métallique préalablement refroidie, pour faire apparaître des cristaux nacrés qui s'allongent au sein du liquide sous forme de longues baguettes d'aspect soyeux. Le temps $\Delta$ employé par ces baguettes pour s'allonger de $1^{cm}$ n'obéit pas à des lois aussi régulières que la durée d'accroissement du soufre monoclinique ou du soufre rhombique; il varie un peu avec un certain nombre de circonstances accidentelles. Toutefois, on peut dire encore que, lorsque le soufre a séjourné plus de trois heures à 357°, la formation des baguettes nacrées progresse avec une vitesse uniforme; la durée $\Delta$ de la solidification à une température déterminée $t$ ne dépend ni de $\tau$ ni de $\tau'$; lorsque $t$ est voisin de 100°, $\Delta$ est voisin de $40^s$. Voici deux expériences à l'appui de cette affirmation :

| | Premier tube. | Deuxième tube. |
|---|---|---|
| | $T = 357°$, | $T = 357°$, |
| | $\tau = 7^h51^m$, | $\tau = 7^h27^m$, |
| | $t = 100°4$, | $t = 100°3$, |
| | $\tau' = 15^m$. | $\tau' = 25^m$. |
| Premier centimètre.... | $\Delta = 41^s$ | $\Delta = 41^s$ |
| Deuxième » .... | 38 | 42 |
| Troisième » .... | 38 | 44 |
| Quatrième » .... | 39 | // |
| Cinquième » .... | 32 | // |
| Valeur moyenne de $\Delta$..... | 38 | 42,3 |

*Transformation en soufre monoclinique du soufre nacré ainsi produit.* — Lorsque le soufre liquide est entièrement transformé en cristaux nacrés, on peut semer, à la surface de la colonne solide, un germe de soufre monoclinique; aussitôt, le soufre nacré se transforme en soufre monoclinique, et l'on peut mesurer la durée Δ nécessaire pour que la surface de séparation des deux soufres avance de $1^{cm}$. Cette durée est, à 100°, comprise entre $0^s,75$ et $1^s$.

Deux particularités sont à noter en cette transformation : en premier lieu, elle n'est accompagnée de la formation d'aucune bulle gazeuse; en second lieu, *elle entraîne une dilatation si considérable que le tube de verre qui contient le soufre est invariablement brisé.*

*Résumé. Définition du soufre* $S_2$. — En résumé, lorsque le soufre a été maintenu plus de trois heures à la température d'ébullition du mercure et qu'il a été amené brusquement à une basse température $t$, il se trouve dans un état qui est parfaitement défini par la connaissance de cette température $t$ et qui ne dépend ni de la durée $\tau$ (supérieure à trois heures) du séjour à 357°, ni de la durée $\tau$ du séjour à la température $t$. *Cet état, que nous nommerons soufre* $S_2$, *peut être caractérisé par les propriétés suivantes :*

*Couleur.* — La couleur, plus claire que celle du soufre $S_1$, est jaune clair à 100°; à 73°, le soufre $S_2$ est presque incolore.

*Bulles gazeuses.* — Il ne se forme pas de bulles gazeuses lorsque le soufre liquide est immergé dans le bain de surfusion.

*Consistance.* — A 100°, le soufre liquide n'est nullement visqueux.

*Solidification par trempe à l'eau froide.* — La trempe à l'eau froide donne du soufre dur.

*Durée de solidification.* — La solidification sous une forme quelconque est caractérisée par une durée Δ qui

dépend exclusivement de la température $t$ du bain de surfusion et de la forme de soufre solide engendrée.

A la température $t = 100°$, cette durée $\Delta$ de solidification a la valeur suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Pour le soufre monoclinique ......... | $\Delta =$ | $5^{m},25^{s}$ |
| Pour le soufre orthorhombique....... | $\Delta =$ | 10.50 |
| Pour le soufre nacré ................ | $\Delta =$ | 40 |

Pour le soufre monoclinique, seul étudié à ce point de vue, $\Delta$ est d'autant plus grand que la température $t$ est plus élevée.

*Transformation du soufre nacré en soufre monoclinique.* — La transformation en soufre monoclinique des cristaux nacrés fournis par le soufre $S_2$ a, à 100°, une durée $\Delta$ voisine d'une minute.

Cette transformation n'est pas accompagnée de la formation de bulles gazeuses; en revanche, elle est accompagnée d'une forte dilatation.

### III. — Transformation du soufre $S_1$ en soufre $S_2$ a la température d'ébullition du mercure.

Si l'on maintient le soufre à la température d'ébullition du mercure pendant un temps $\tau$ supérieur à quinze minutes et inférieur à trois heures et si l'on plonge brusquement (huit à onze secondes) le tube contenant le soufre liquide dans le bain de surfusion, on obtient un liquide dont les propriétés sont intermédiaires entre celles du soufre $S_1$ et celles du soufre $S_2$.

*Viscosité, couleur, formation de bulles.* — La nuance du soufre liquide est intermédiaire entre le jaune miel du soufre $S_1$ et le jaune clair du soufre $S_2$. L'immersion dans le bain de surfusion oblige le ménisque à se creuser en doigt de gant et détermine, dans la masse liquide, la formation de bulles.

*Solidification clinorhombique.* — Si l'on sème à la surface de ce liquide un germe de soufre clinorhombique, la solidification se produit; pour avancer de $1^{cm}$, la

surface de séparation emploie un nombre Δ de secondes compris entre la durée de solidification du soufre $S_1$ et la durée de solidification du soufre $S_2$.

Par exemple, à la température de surfusion $t = 100°$, après un séjour $\tau' = 15^m$ à cette température, on sait que le soufre $S_1$ a une durée de solidification voisine de

$$\Delta = 33^s,$$

tandis que la durée de solidification du soufre $S_2$ est

$$\Delta = 5^s,25.$$

On trouve les valeurs suivantes de Δ pour du soufre qui a été maintenu un temps τ à la température de 357° :

| τ. | Δ. | τ. | Δ. |
|---|---|---|---|
| h m | s | h m | s |
| 20 | 25,2 | 1. 4 | 5,8 |
| 20 | 21,5 | 1.28 | 5,7 |
| 25 | 20,8 | 1.30 | 27,0 |
| 30 | 27 | 1.53 | 5,83 |
| 45 | 28,7 | 2 | 7,56 |
| 1. | 27,5 | 2.39 | 5,73 |
| 1. | 5,8 | 2.45 | 5,66 |

On remarque que les valeurs obtenues pour Δ sont fort irrégulières pour les valeurs de τ′ voisines d'une heure ou d'une heure et demie; tantôt le soufre qui a séjourné pendant ce temps à 357° possède des propriétés qui le rapprochent déjà beaucoup du soufre $S_2$; tantôt, au contraire, la transformation semble encore fort peu avancée.

La solidification, au sein de ce soufre liquide à demi transformé en soufre $S_2$, n'a pas la même régularité que dans le soufre $S_1$ ou dans le soufre $S_2$; des gouttes liquides, plus lentes à se solidifier, demeurant quelque temps emprisonnées dans la masse solide, qui prend ainsi un aspect hétérogène.

Enfin, la valeur de Δ varie souvent beaucoup d'une région à l'autre de la colonne de soufre.

Tous ces faits montrent nettement que la transformation du soufre $S_1$ en soufre $S_2$ n'est pas, au même instant, également avancée dans les diverses régions de la masse du soufre.

Dans un grand nombre de cas, il est possible de reconnaître que la transformation est beaucoup plus avancée dans les parties profondes du tube que dans les parties superficielles.

Citons-en cet exemple : Un tube de soufre a été maintenu un temps $\tau' = 26^m$ à la température $T = 360°$. Il est plongé dans un bain de surfusion à la température $t = 99°,8$. La surface se creuse jusqu'à une profondeur de $2^{cm},2$ ; au-dessous, $4^{cm}$ sont occupés par du soufre coloré en jaune miel, puis $2^{cm}$, voisins du fond du tube, par du soufre de nuance plus claire. Après un temps $\tau' = 14^{min}$, on sème un germe clinorhombique et l'on trouve les valeurs suivantes de $\Delta$ pour les six premiers centimètres :

$$38^s,\quad 34^s,\quad 31^s,\quad 28^s,\quad 7^s,\quad 6^s.$$

On peut encore en rapprocher les tubes suivants, pour lesquels

$$T = 357°,\qquad \tau = 20^{min},\qquad t = 100°,25,\qquad \tau' = 15^{min}.$$

| | | Premier tube. | Deuxième tube. |
|---|---|---|---|
| Premier | centimètre..... | $\Delta = 17^s$ | $\Delta = 21^s,25$ |
| Deuxième | » ..... | 12,40 | 14,25 |
| Troisième | » ..... | 7,45 | 5,40 |
| Quatrième | » ..... | 5,15 | 5,50 |

La transformation du soufre $S_1$ en soufre $S_2$ commence donc en général par le fond du tube pour se propager ensuite dans toute la masse.

Nous avons vu d'ailleurs, en étudiant les propriétés du soufre $S_2$, que, dans la plupart des cas, la partie de la colonne liquide qui avoisine la surface demeure non trans-

formée même lorsque le séjour à 357° atteint quatre ou cinq heures.

*Solidification en soufre nacré. Transformation de ce soufre nacré en soufre clinorhombique.* — La solidification sous forme de cristaux nacrés du soufre incomplètement transformé en soufre $S_2$ est beaucoup plus lente que la solidification nacrée du soufre $S_2$.

Ainsi, à 100°, la solidification nacrée du soufre $S_2$ correspond à une valeur de Δ voisine de 40ˢ. Avec du soufre incomplètement transformé, on a trouvé :

| | T. | τ. | t. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1ᵉʳ tube...... | 360° | 44ᵐ | 100°,3 | 20ᵐ | 3ᵐ.30ˢ |
| 2ᵉ » ...... | 360° | 1ʰ5ᵐ | 100° | 15ᵐ | 1ᵉʳ cent. : 8.50 |
| | | | | | 2ᵉ » : 4.30 |
| | | | | | 3ᵉ » : 3.40 |

Les cristaux nacrés obtenus ont été ensuite transformés en prismes clinorhombiques; la durée de cette transformation, à 100°, a été :

Pour le premier tube........ Δ = 1ˢ,06
» deuxième » ........ Δ = 0ˢ,96

Lorsque des cristaux nacrés, obtenus au moyen de soufre incomplètement transformé en soufre $S_2$, sont ensuite transformés en soufre clinorhombique, cette transformation est accompagnée de l'apparition de nombreuses bulles gazeuses, contrairement à ce que l'on observe lorsque les cristaux nacrés proviennent du soufre $S_2$; en revanche, la transformation ne provoque jamais la rupture du tube de verre, rupture qui se produit toujours lorsque les cristaux nacrés proviennent du soufre $S_2$.

### IV. — Transformation du soufre $S_1$ en soufre $S_2$ à des températures autres que la température d'ébullition du mercure.

Le soufre se transforme-t-il jusqu'à présenter les caractères du soufre $S_2$ lorsqu'on le maintient pendant un temps

suffisant à des températures autres que la température d'ébullition du mercure?

Deux températures ont été examinées : l'une, la température d'ébullition du soufre, est voisine de 448°; l'autre, la température d'ébullition de la diphénylamine, est sensiblement égale à 310°.

*Transformation du soufre* $S_1$ *en soufre* $S_2$ *à la température d'ébullition du soufre.* — Le soufre que l'on a maintenu plusieurs heures à sa température d'ébullition présente, lorsqu'on le refroidit, tous les caractères du soufre $S_2$. Par la trempe à l'eau froide, il donne spontanément du soufre dur. A 100°, il est fluide; le ménisque est peu concave; les bulles gazeuses s'élèvent comme elles le feraient dans de l'eau; la couleur est jaune clair dès le moment de l'immersion; enfin, la durée de la transformation en soufre clinorhombique est sensiblement $\Delta = 5^s,25$.

Voici quelques exemples à l'appui de cette affirmation :

$$T = 442^\circ, \qquad t = 99^\circ.$$

| Premier tube. | Deuxième tube. | Troisième tube. |
|---|---|---|
| $\tau = 7^h 4^m$ | $\tau = 7^h 14^m$ | $\tau = 7^h 20^m$ |
| $\tau' = 5^m$ | $\tau' = 4^m$ | $\tau' = 6^m$ |
| $\Delta = 5^s,42$ | $\Delta = 5^s,75$ | $\Delta = 5^s,77$ |

Mais il n'est pas nécessaire d'employer d'aussi longs séjours, à la température d'ébullition du soufre, pour obtenir la transformation du soufre en soufre $S_2$. Après un séjour de quinze minutes, souvent même après un séjour de cinq minutes à une température comprise entre 430° et 450°, le soufre présente tous les caractères du soufre $S_2$ : coloration très claire, fluidité rendue manifeste par la forme du ménisque et le mouvement des bulles gazeuses, formation de soufre dur par la trempe à l'eau froide, enfin durée de solidification en soufre clinorhombique voisine, à 100°, de $\Delta = 5^s,25$.

En voici quelques exemples :

| | T. | τ. | t. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|---|---|
| | o | m | o | m | s |
| Premier tube... | 435 | 15 | 98, 5 | 7 | 5,39 |
| Deuxième » ... | 430 | 5 | 98,25 | 6 | 4,94 |
| Troisième » ... | 430 | 5 | 98, 5 | 8 | 4,92 |
| Quatrième » ... | 440 | 5 | 100, 2 | 15 | 5,85 |

L'observation des résultats que nous venons d'énoncer nécessite toute une série de précautions.

En premier lieu, le tube qui renferme le soufre doit être scellé pour éviter la distillation du soufre en dehors du tube. Mais cette précaution même ne suffit pas à assurer des résultats concordants.

Le tube est placé dans une étuve métallique, profonde de $18^{cm}$, qu'entoure la vapeur du soufre en ébullition ; or, dans cette étuve, la température est loin d'être uniforme ; elle s'abaisse rapidement lorsqu'on s'éloigne du fond de l'étuve ; ainsi, un thermomètre marquant 425° lorsque son réservoir touche le fond de l'étuve, ne marque plus que 365° lorsque son réservoir est à $5^{cm},5$ au-dessus du fond, et 275° lorsqu'il s'est élevé de $10^{cm}$.

Or, il arrive souvent qu'une partie du soufre distille dans ces régions plus froides ; lorsque, après quinze ou vingt minutes de séjour dans l'étuve, on retire le tube à soufre, on observe alors, sur plusieurs centimètres de longueur, une gaine de soufre demeuré visqueux.

Souvent aussi, une bulle gazeuse, dont la longueur peut atteindre jusqu'à $5^{cm}$, se forme dans les parties inférieures du tube ; elle refoule le soufre liquide dans les régions moins chaudes, où la transformation en soufre $S_2$ est beaucoup plus lente ; dans ce cas, après un séjour de quinze à vingt minutes en l'étuve, le soufre est encore visqueux ; par la trempe à l'eau froide, il donne du soufre mou ; à 100°, il est d'une nuance jaune miel, et la durée de sa solidification clinorhombique est comprise entre vingt et trente-deux secondes.

*Transformation du soufre* $S_1$ *en soufre* $S_2$ *à la température de* 300°. — Dans la vapeur de diphénylamine en ébullition, l'observation des phénomènes ne présente pas les mêmes difficultés.

Le soufre, maintenu quinze minutes à une température voisine de 300° et refroidi brusquement, présente tous les caractères du soufre $S_1$ : couleur jaune miel à 100°, viscosité mise en évidence par la forme de la surface qui se creuse d'une invagination profonde au moment de l'immersion dans le bain de surfusion, formation de soufre mou par la trempe à l'eau froide. La solidification clinorhombique est d'abord très lente; mais la durée de cette solidification diminue rapidement lorsqu'on fait croître la durée $\tau'$ du séjour dans le bain de surfusion; il en résulte que, si l'on sème un cristal clinorhombique très peu de temps après l'introduction du tube dans le bain de surfusion, on verra la surface de séparation du solide et du liquide s'avancer avec une vitesse accélérée. Les expériences suivantes en font foi :

$$T = 300^\circ, \quad t = 99^\circ,6, \quad \tau = 15^m.$$

| | Premier tube $\tau' = 6^m$. | Deuxième tube $\tau' = 10^m$. | Troisième tube $\tau' = 13^m$. |
|---|---|---|---|
| | s | s | s |
| Premier centimètre..... | 58,86 | 54 | 30,75 |
| Deuxième » ..... | 50,84 | 44 | 29,75 |
| Troisième » ..... | 45,00 | 40 | 30,30 |
| Quatrième » ..... | 40,50 | 39 | 29,53 |
| Cinquième » ..... | » | 36 | 26,92 |

Si on laisse longtemps séjourner le soufre dans l'étuve entourée de vapeur de diphénylamine, il finit par se transformer en soufre $S_2$; mais la transformation est beaucoup plus lente qu'à la température d'ébullition du mercure; tandis qu'à 357° elle est complète en trois heures, à 300° elle est fort peu avancée au bout de six ou sept heures; parfois même, des tubes demeurés plus de douze heures à cette température sont encore visqueux. On en jugera

par les deux exemples suivants : A et B. Toutefois, en général, lorsque le soufre a séjourné plus de douze heures à 300°, la transformation en soufre $S_2$ est ou complète ou très avancée comme le montrent les deux exemples C et D :

T = 300°.

| | Tube A. | Tube B. | Tube C. | Tube D. |
|---|---|---|---|---|
| $\tau$ = | $6^h 25^m$ | $12^h 39^m$ | $12^h 39^m$ | $12^h 36^m$ |
| $t$ = | 99°,6 | 99°,8 | 99°,8 | 99°,7 |
| $\tau'$ = | $16^m$ | $20^m$ | $5^m$ | $5^m$ |
| $\Delta$ = | $27^s,45$ | $27^s$ | $7^s,17$ | $5^s,22$ |

Lorsque la durée $\tau'$ du séjour à 300° excède quinze heures le soufre est complètement transformé en soufre $S_2$. Par la trempe à l'eau froide, il donne toujours du soufre dur. A 100°, la durée de solidification clinorhombique a une valeur indépendante de la durée $\tau$ du séjour dans le bain de fusion, indépendante de la durée $\tau'$ du séjour dans le bain de surfusion, et égale à $5^s,25$. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

T = 300°.

| $\tau$. | $t$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|---|
| h m | o | h m | s |
| 12.36 | 99,7 | 5 | 5,22 |
| 26. 5 | 99,7 | 3 | 5,70 |
| 26. 9 | 99,8 | 10. 3 | 5,50 |
| 26. 8 | 99,8 | 10. 6 | 5,29 |
| 51. 9 | 99,8 | 2 | 5,40 |
| 51. 9 | 99,8 | 9. 1 | 5,31 |
| 73.10 | 99,8 | 33 | 5,30 |
| 72.53 | 99,7 | 1. 3 | 5,18 |
| 78.53 | 99,6 | 2 | 5,23 |
| 77.27 | 99,7 | 3.37 | 5,16 |

En résumé, *le soufre se transforme en soufre* $S_2$ *par un séjour suffisamment prolongé à toute température égale ou supérieure à* 300°; *mais cette transformation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée; elle exige environ treize heures à* 300°, *trois heures à* 357°, *quinze minutes à* 440°.

## CHAPITRE III.

### Le soufre $S'_2$. Analogies et différences entre ce soufre et le soufre $S_2$.

#### I. — Transformation du soufre $S_1$ maintenu a la température de 100°. — Le soufre $S'_2$.

Le soufre, maintenu pendant quinze minutes environ à la température d'ébullition du mercure et plongé brusquement dans un bain dont la température avoisine 100°, se trouve dans un état que nous avons nommé *soufre* $S_1$. Cet état n'est pas permanent à 100°. Le soufre $S_1$ subit une modification graduelle que dénotent une foule d'indices.

*Changement de couleur.* — La teinte du soufre surfondu s'éclaircit graduellement, de manière à passer en quelques heures du jaune miel au jaune clair.

*Disparition de la viscosité.* — La viscosité disparaît peu à peu ; au bout de quelques heures, le soufre surfondu est redevenu complètement fluide.

*Résorption des bulles gazeuses.* — Les bulles gazeuses qui avaient pris naissance au moment où le tube avait été plongé dans le bain de surfusion se résorbent et disparaissent.

*Mode de solidification par la trempe à l'eau froide.* — Si l'on plonge dans l'eau froide un tube, rempli de soufre $S_1$, qui a séjourné seulement quelques minutes dans le bain de surfusion à 100°, il se transforme en soufre mou sans qu'on puisse apercevoir, au cours de cette transformation, aucun brusque changement d'état; au contraire, si le soufre, chauffé quinze minutes à 357°, a séjourné plusieurs heures à 100° avant d'être plongé dans l'eau froide, il se congèle brusquement et spontanément en soufre dur.

*Variation, avec la durée* $\tau'$ *du séjour à* 100°, *de la durée* $\Delta$ *de la solidification clinorhombique, lorsque le*

*soufre a été, au préalable, chauffé quinze minutes à* 357°. — Mais le procédé le plus sensible et le plus précis pour mettre en évidence ces modifications consiste à prendre le soufre qui a été porté quinze minutes à 357°, à le plonger brusquement (huit à onze secondes) dans le bain de surfusion maintenu à 100°, à l'y laisser séjourner un temps $\tau'$, à semer alors un germe de soufre clinorhombique et à déterminer la durée $\Delta$ de la solidification.

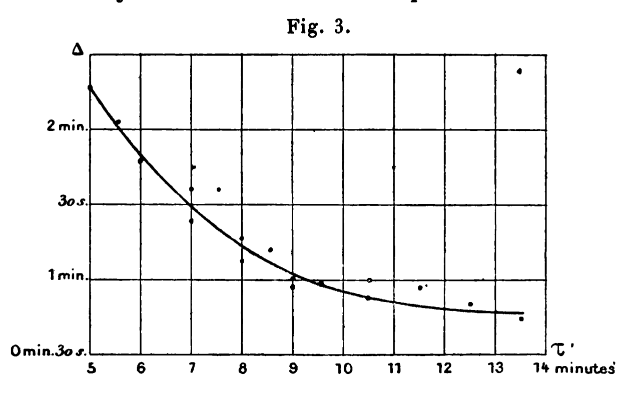
1° *Pendant que* $\tau'$ *croît de zéro à quinze minutes,* $\Delta$ *diminue rapidement.*

Voici, en effet, les valeurs observées :

| $\tau'$. | $\Delta$. | |
|---|---|---|
| m s | m s | m s |
| 5 | 2.15 | |
| 5.30 | 2. 2 | |
| 6 | 1.47 | |
| 7 | 1.36 et | 1.23 |
| 7.30 | 1.36 | |
| 8 | 1.16 et | 1. 7 |
| 8.30 | 1.11 | |
| 9 | 1. 1 et | 58 |
| 9.30 | 59 | |
| 10.30 | 60 et | 53 |
| 11.30 | 57 | |
| 12.30 | 50 | |
| 13.30 | 44 | |

C'est au moyen de ces observations qu'a été construite la

Fig. 3.




courbe représentée par la *fig*. 3. Les valeurs de $\tau'$ ont été portées en abscisses et les valeurs de $\Delta$ en ordonnées.

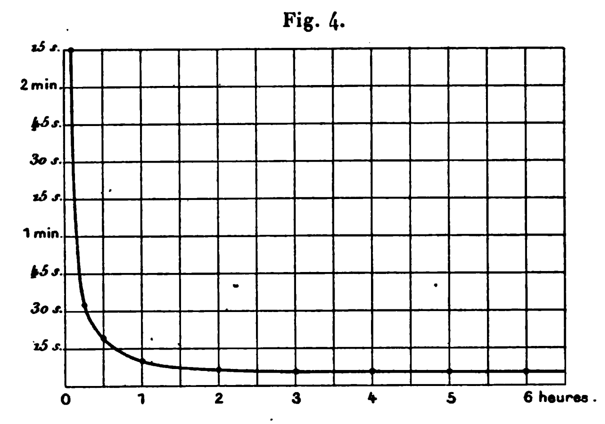
2° *Lorsque $\tau'$ continue à croître, $\Delta$ diminue, mais de plus en plus lentement; cette durée tend alors vers une limite qui est sensiblement atteinte au bout de cinq heures; cette limite est égale à la valeur $\Delta = 5^s,25$ qui convient au soufre $S_2$ à la même température.*

Voici les valeurs obtenues pour $\Delta$ en étudiant des tubes qui avaient tous été chauffés quinze minutes à la température d'ébullition du mercure :

| $\tau'$. | $\Delta$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|---|
| h m | m s | h m | s |
| 5.......... | 2.15 | 9.38.......... | 5,35 |
| 15.......... | 33 | 10. 3.......... | 5,51 |
| 30.......... | 17,5 | 10.10.......... | 5,35 |
| 1. 5.......... | 10,5 | 10.30.......... | 5,27 |
| 2 .......... | 6,46 | 12.40.......... | 5,44 |
| 3 .......... | 6,33 | 21. 3.......... | 5,08 |
| 4 .......... | 5,52 | 34 .......... | 5 |
| 5 .......... | 5,30 | 34.21.......... | 5,09 |
| 9.20.......... | 5,08 | 34.23.......... | 5 |

Ces nombres ont servi à construire la courbe que repré-

Fig. 4.




sente la *fig.* 4. Les valeurs de $\tau'$ ont été portées en abscisses, les valeurs de $\Delta$ en ordonnées.

*Observations analogues faites avec du soufre partiellement transformé en soufre* $S_2$. — Au lieu d'étudier du soufre qui n'est pas demeuré plus de quinze minutes à la

température d'ébullition du mercure, prenons du soufre qu'un plus long séjour à cette température a déjà transformé partiellement en soufre $S_2$. Il nous laissera observer des faits de tout point analogues aux précédents. Δ sera encore une fonction décroissante de $\tau'$, et, à 100°, pour les très grandes valeurs de $\tau'$, Δ tendra vers la limite $5^s,25$.

Deux points seulement distingueront ce cas du cas précédent :

En premier lieu, la valeur initiale de Δ sera plus faible que dans le cas précédent ;

En second lieu, la valeur limite $\Delta = 5^s,25$ sera atteinte plus vite que dans le cas précédent.

Voici les valeurs de Δ fournies par des tubes qui, tous, avaient été chauffés une heure à la température d'ébullition du mercure, avant d'être plongés dans le bain de surfusion; dans ce dernier bain, ils sont demeurés un temps $\tau'$ avant que l'on détermine la valeur de Δ.

| $\tau'$. | Δ. | $\tau'$. | Δ. |
|---|---|---|---|
| m s | m s | h m s | s |
| 4 | 1.24 | 0.15.30 | 33 |
| 5 | 1.10 | 0.16.30 | 29 |
| 6 | 1. 8 | 0.19 | 26,50 |
| 7 | 1. 1 | 0.21 | 18,25 |
| 8 | 55 | 0.30 | 17 |
| 9 | 50,25 | 1 | 7, 9 |
| 9.30 | 43,75 | 1. 3 | 7, 7 |
| 10.30 | 41 | 1. 9 | 11 |
| 11.30 | 39,20 | 1.16 | 8,77 |
| 12.30 | 37,50 | 1.30 | 6 |
| 13.30 | 37 | 2. 3 | 5,92 |
| 14.30 | 34 | | |

*Observations analogues faites avec du soufre* $S_1$ *préparé à* 300°. — Prenons du soufre qui a été maintenu un temps $\tau = 15^m$, non plus à la température d'ébullition du mercure, mais dans la vapeur de diphénylamine en ébullition, partant à une température voisine de 300°. Plongeons-le brusquement dans le bain de surfusion, dont la température *t* avoisine 100°, et, après un séjour de durée

$\tau'$ à cette température, mesurons la durée $\Delta$ de la solidification clinorhombique. Nous observons encore que $\Delta$ *est une fonction décroissante de* $\tau'$ ; que $\tau'$ *prenant de grandes valeurs,* $\Delta$ *tend vers une limite;* qu'*à la température* $t = 100°$, *cette limite, pratiquement atteinte au bout de cinq heures, a pour valeur* $\Delta = 5^s,25$. Voici les résultats fournis par un grand nombre d'expériences :

$T = 300°$, $\tau = 15^m$, $t = 99°,6$ à $99°,8$.

| τ'. | Δ. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|
| h m s | s | h m | s |
| 0.13. 0 | 30,75 | 3. 2 | 6,32 |
| 16 | 26,92 | 4. 6 | 6,46 |
| 32 | 22,25 | 5.13 | 5,52 |
| 32.30 | 20, 9 | 7. 3 | 5,32 |
| 33 | 21,41 | 12.14 | 5,66 |
| 34 | 20,20 | 12.21 | 5,54 |
| 1. 2 | 19,73 | 12.35 | 5,80 |
| 1. 3 | 8,23 | 12.53 | 5,50 |
| 2 | 11$^s$,91 et 7$^s$,38 | 12.54 | 5,51 |
| » | » | 13. 1 | 5,58 |

Pendant les premières minutes qui suivent l'immersion du tube dans le bain de surfusion, $\Delta$ varie très rapidement; si la solidification est produite peu de temps après cette immersion, la surface de séparation du solide et du liquide s'avance, dans le tube, avec une vitesse accélérée, dont la loi varie quelque peu d'un tube à l'autre.

Voici deux expériences relatives à ces faibles valeurs de $\tau'$ :

$T = 300°$, $\tau = 15^m$, $t = 99°,6$.

| | 1er tube, τ' = 6m. | 2e tube, τ' = 10m. |
|---|---|---|
| | s | s |
| 1er centimètre... | Δ = 58,86 | 54 |
| 2e » ... | 50,84 | 44 |
| 3e » ... | 45 | 40 |
| 4e » ... | 40, 5 | 39 |
| 5e » ... | » | 36 |

Le soufre $S_1$ se transforme donc de la même manière par

un long séjour à 100°, qu'il ait été chauffé au préalable à 300° ou à 357°.

*Conclusion.* — On peut donc énoncer la conclusion suivante :

*Si on laisse séjourner dans un bain de surfusion dont la température avoisine* 100° :

*Soit du soufre liquide* $S_1$ *qui a été obtenu en chauffant du soufre neuf, à* 357°, *pendant quinze minutes; soit du soufre liquide* $S_1$ *qui a été obtenu en chauffant du soufre neuf, à* 310°, *pendant quinze minutes; soit du soufre liquide, partiellement transformé en soufre* $S_2$, *qui a été obtenu en chauffant du soufre neuf, à* 357°, *pendant une heure;*

*Ce soufre se transforme progressivement jusqu'à ce qu'il présente les mêmes propriétés que le soufre* $S_2$.

*Au bout de cinq heures de séjour à* 100°, *la transformation peut être regardée comme complète.*

A ce soufre qui *semble* identique au soufre $S_2$, nous donnerons le nom de *soufre* $S'_2$ ; nous verrons tout à l'heure qu'il se distingue du soufre $S_2$ par une propriété essentielle.

### II. — Transformation du soufre $S_1$ en soufre $S'_2$ a des températures autres que 100°.

*Températures supérieures à* 103°. — Aux températures comprises entre 110° et 103°, la solidification du soufre à l'état clinorhombique se produit d'une manière très peu régulière, comme nous l'avons indiqué au Chapitre I; aussi n'a-t-il pas été possible, à ces températures, de suivre l'influence qu'exerce sur la durée de solidification $\Delta$ le temps de séjour $\tau'$ dans le bain de surfusion.

*Transformation du soufre* $S_1$ *en soufre* $S'_2$ *par le séjour à la température* $t = 102°$. — A la température $t = 102°$, le soufre $S_2$, obtenu en maintenant du soufre neuf pen-

dant plusieurs heures à la température d'ébullition du mercure, se transforme en soufre clinorhombique avec une valeur de $\Delta$ voisine de $6^s,33$.

Si le soufre étudié a été maintenu seulement dix minutes à la température d'ébullition du mercure, cas auquel il est à l'état de soufre $S_1$, la valeur de $\Delta$ dépend du temps $\tau'$ pendant lequel le soufre a séjourné dans le bain de surfusion avant d'être solidifié; $\Delta$ est une fonction décroissante de $\tau'$; lorsque $\tau'$ décroît au delà de toute limite, $\Delta$ tend vers la valeur limite $6^s,33$ qui convient au soufre $S_2$. Cette valeur est pratiquement atteinte au bout de cinq heures.

Voici quelques-uns des nombres observés :

$$T = 360°, \quad \tau = 10^m, \quad t = 102°.$$

| $\tau'$. | $\Delta$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|---|
| h m | s | h m | s |
| 0.20... | 29,33 | 4.00... | 7,00 |
| 24... | 23,50 | 5.20... | 6,32 |
| 2 ... | 11,21 | 8.51... | 6,47 |
| 3 ... | 9,55 | 9.42... | 6,19 |

*Transformation du soufre* $S_1$ *en soufre* $S'_2$ *à la température de* 95°. — Lorsque la température du bain de surfusion est $t = 95°$, la valeur de $\Delta$ qui caractérise la solidification clinorhombique du soufre $S_2$ est $2^s,66$.

Si l'on prend le soufre $S_1$ obtenu en portant du soufre neuf, pendant dix minutes, à la température d'ébullition du mercure et si on le laisse séjourner un temps $\tau'$ dans un bain à 95°, avant de déterminer la durée $\Delta$ de la solidification clinorhombique, on observe que cette durée $\Delta$ est une fonction décroissante de $\tau'$; pour les petites valeurs de $\tau'$, elle décroît très rapidement; $\tau'$ devenant plus grand, la diminution de $\Delta$ devient de moins en moins sensible; après douze heures de séjour dans le bain de surfusion, durée maxima des essais, $\Delta$ a une valeur de $3^s,50$.

Voici les valeurs de Δ qui ont été observées :

$$T = 357°, \quad \tau = 10^m, \quad t = 95°.$$

| τ'. | Δ. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|
| h m | m s | h m | m s |
| 0. 8... | 2,18 | 5.00... | 5, 4 |
| 12... | 1,45 | 6.35... | 4, 9 |
| 36... | 19,87 | 8.14... | 4 |
| 1 ... | 13,93 | 10.18... | 3,46 |
| 2 ... | 9,25 | 11.38... | 3,50 |
| 3 ... | 7,57 | » | » |

Il est loisible d'admettre, mais il n'est pas démontré, que Δ tend vers la limite $2^s,66$ qui convient au soufre $S_2$; cette limite ne serait atteinte qu'au bout d'un temps très supérieur à douze heures.

*Transformation du soufre $S_1$ en soufre $S'_2$ aux températures voisines* de 92°. — Les mêmes essais ont été repris avec un bain de surfusion dont la température variait de 92° à 93°.

Du soufre, chauffé plusieurs heures dans la vapeur de mercure en ébullition, plongé brusquement dans un bain de surfusion porté à 92°,2, maintenu huit minutes dans ce bain et solidifié en prismes clinorhombiques, donne la valeur

$$\Delta = 1^s,85,$$

qui caractérise le soufre $S_2$.

Si le soufre n'a été maintenu que dix minutes à 357° et si on l'a laissé un temps τ' dans le bain de surfusion, avant de provoquer la solidification clinorhombique, on trouve les valeurs suivantes de Δ :

$$T = 357°, \quad \tau = 10^m, \quad t = 92° \text{ à } 93°.$$

| τ'. | Δ. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|
| m | m s | h m | m s |
| 0.15... | 1,30 | 3.00... | 7,64 |
| 20... | 1, 3 | 4.23... | 5,65 |
| 1 ... | 14,75 | 8.32... | 4,16 |
| 2 ... | 8,67 | 11.25... | 3,56 |

Il est encore loisible, mais non nécessaire, d'admettre que le soufre $S_1$ se transforme graduellement en soufre $S'_2$; que, par conséquent, $\Delta$ tend vers la limite $1^s,85$; cette transformation serait complète au bout d'un temps plus long encore qu'à la température de 95°.

*Transformation du soufre* $S_1$ *en soufre* $S'_2$ *à la température de* 81°,5. — Dans un bain de surfusion dont la température est 81°,5, le soufre $S_2$ est caractérisé par une durée de solidification clinorhombique voisine de

$$\Delta = 0^s,8.$$

Le soufre maintenu dix minutes à 357°, plongé dans un bain de surfusion à 81°,5 où il séjourne un temps $\tau'$, enfin solidifié en prismes clinorhombiques, fournit les valeurs suivantes de $\Delta$ :

$$T = 357°, \quad \tau = 10^m, \quad t = 81°,5.$$

| $\tau'$. | $\Delta$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|---|
| h m | m s | h m | m s |
| 0.10... | 7,00 | 4.30... | 8, 6 |
| 30... | 3 | 6 ... | 6,59 |
| 40... | 1,30 | 10 ... | 4, 5 |
| 1 ... | 52 | 11.35... | 3,95 |
| 2 ... | 16 | 12 ... | 3, 8 |

On peut faire ici les mêmes observations que dans le cas précédent; s'il y a transformation du soufre $S_1$ en soufre $S'_2$, à la température de 81°,5, elle est encore plus lente qu'à 92°.

*Transformation du soufre* $S_1$ *en soufre* $S'_2$ *à la température de* 70°. — A 70°, la durée de solidification clinorhombique du soufre $S_2$ est

$$\Delta = 0^s,7,$$

tandis qu'en prenant comme point de départ le soufre $S_1$ on obtient les résultats suivants :

$$T = 357°, \quad \tau = \;^m \quad t = 70°.$$

| τ′. | Δ. | τ′. | Δ. |
|---|---|---|---|
| h m | m s | h m | m s |
| 0.20... | 18,30 | 2.25... | 1,00 |
| 1 ... | 7 | 2.50... | 45 |
| 1.30... | 5 | » ... | » |

Si, à 70°, il y a transformation du soufre $S_1$ en soufre $S'_2$, elle s'achève avec une extrême lenteur.

*Solidification porcelanique à 70°.* — A 70°, on n'a pu pousser la valeur de τ′ au delà de deux heures trente minutes à cause des solidifications spontanées qui se produisent au bout d'un certain temps; le soufre produit par ces solidifications spontanées n'est pas du soufre clinorhombique; il en diffère par un aspect opalin que nous rappelons en le nommant *soufre porcelanique*; il en diffère aussi en ce que, pour une même valeur de τ′, il correspond à une durée de solidification plus grande; on le reconnaîtra en comparant au Tableau précédent le Tableau suivant, qui a trait à la *solidification spontanée en soufre porcelanique :*

$$T = 357^\circ, \quad \tau = 10^m, \quad t = 70^\circ.$$

| τ′. | Δ. | τ′. | Δ. |
|---|---|---|---|
| h m | m s | h m | m s |
| 0.23... | 28,00 | 2.00... | 5,30 |
| 1.00... | 17 | 2.16... | 4,30 |
| 1.15... | 12 | 2.23... | 3 |
| 1.22... | 11 | 2.50... | 2,30 |
| 1.30... | 9,30 | » ... | » |

Afin de montrer nettement que cette solidification porcelanique peut se produire dans du soufre de même nature que la solidification clinorhombique, on opère de la manière suivante :

Un tube en U rempli de soufre est porté dix minutes à 357°, puis plongé dans un bain à 70°. A un certain moment, la solidification spontanée se produit dans une branche; aussitôt on sème un germe clinorhombique dans l'autre branche, et l'on compare les valeurs de Δ. Voici les

résultats de deux telles expériences :

$$\tau' = 2^h 15^m.$$

| Valeurs de Δ. | |
|---|---|
| Solidification porcelanique. | Solidification clinorhombique. |
| m s | m s |
| 3.15 | 1.00 |
| | 1. 4 |
| $\tau' = 2^h 50^m$. | |
| 2.34 | 0.40 |
| 2.23 | 0.47 |
| | 0.53 |

Comme la solidification clinorhombique, la solidification porcelanique met en évidence une transformation graduelle du soufre $S_1$ dans un bain de surfusion chauffé à 70°.

*Résumé.* — Si l'on plonge du soufre $S_1$ dans un bain de surfusion dont la température, maintenue invariable, est comprise entre 102° et 70°, il y subit une tranformation graduelle; cette tranformation se manifeste par une diminution de la valeur de la durée Δ de la solidification clinorhombique au fur et à mesure que l'on fait croître la valeur $\tau'$ du séjour dans le bain de surfusion.

Cette diminution est d'autant plus lente que la température $t$ du bain de surfusion est plus basse; aussi, après un séjour $\tau' = 15^m$ dans le bain de surfusion, trouve-t-on les valeurs suivantes de Δ, qui sont d'autant plus grandes que la température $t$ est moins élevée :

$$T = 357°, \qquad \tau = 15^m, \qquad \tau' = 15^m.$$

| $t$. | Δ. |
|---|---|
| ° | m s |
| 100 | 0,33 |
| 95 | 1,24 |
| 92 | 1,30 |
| 82 | 4,50 |
| 70 | 20 |

Aux températures $t = 100°$ et $t = 102°$, cette transformation atteint, au bout de cinq heures, une limite ; la durée de solidification clinorhombique $\Delta$ et les diverses propriétés de cet état limite $S'_2$ semblent l'identifier avec le soufre $S_2$.

Aux températures égales ou inférieures à 95°, la transformation n'est pas achevée au bout de douze heures ; il est permis de supposer qu'elle a encore pour limite un état $S'_2$ du soufre ayant même durée de solidification clinorhombique et mêmes propriétés que le soufre $S_2$ ; mais la preuve de cette affirmation n'est pas faite : elle exigerait des expériences prolongées bien au delà de la limite (douze heures à 95°, 92° et 82°, trois heures à 70°) que les observations précédentes n'ont pas dépassée.

Le Tableau suivant permet de comparer, à chaque température $t$, la valeur de $\Delta$ ($\Delta_1$) observée dans le cas où $\tau'$ a atteint sa plus grande valeur et la valeur de $\Delta$ ($\Delta_2$) qui correspond au soufre $S_2$ :

$T = 357°$, $\tau = 10^m$ à $15^m$.

| $t$. | $\tau'$. | $\Delta_1$. | $\Delta_2$. |
|---|---|---|---|
| ° | h m | s | s |
| 102....... | 5 à 10.00 | 6,33 | 6,33 |
| 100....... | 5 à 35 | 5,25 | 5,25 |
| 95....... | 11.30 | 3,50 | 2,66 |
| 92-93.... | 11.25 | 3,56 | 1,85 |
| 81,5..... | 12 | 3,8 | 0,8 |
| 70....... | 2.50 | 45 | 0,7 |

III. — Influence exercée sur le soufre $S_1$ par la durée du refroidissement.

*Le soufre* $S_1$, *refroidi lentement de* 357° *à* 100°, *a subi un commencement de transformation en soufre* $S'_2$. — Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que le soufre passait en un temps très court (de cinq à dix secondes) du bain de fusion où il a été maintenu plus ou moins longtemps au bain de surfusion ; en d'autres termes,

nous avons étudié, en toutes circonstances, du soufre *trempé raide*.

Nous allons examiner maintenant les modifications qui surviennent aux phénomènes observés jusqu'ici lorsque le passage du bain de fusion au bain de surfusion se fait avec une certaine lenteur.

Nous commencerons par étudier à ce point de vue le soufre $S_1$.

Du soufre a été maintenu dans une étuve chauffée par la vapeur de mercure en ébullition pendant dix ou quinze minutes; en supprimant alors peu à peu le gaz dont la combustion maintenait l'ébullition du mercure, et en laissant les tubes dans l'étuve, nous avons soumis ceux-ci à un refroidissement lent; en une heure et demie, la température s'est abaissée de 360° à 130°; à ce moment, les tubes ont été sortis de l'étuve et plongés dans le bain d'eau bouillante où ils ont été observés.

La coloration du soufre ainsi obtenu est moins foncée que celle du soufre $S_1$ trempé brusquement; la surface du liquide ne se creuse pas en doigt de gant au moment où le tube est plongé dans l'eau bouillante; à ce moment, il ne se forme pas de bulles gazeuses.

Si, dans le soufre ainsi obtenu et plongé dans le bain à 100° depuis un temps $\tau' = 5^m$, on sème un germe clinorhombique, on trouve que la solidification progresse beaucoup plus rapidement que dans le soufre $S_1$ soumis à une trempe brusque. La valeur de $\Delta$, déterminée dans ces conditions, est, en effet,

$$\Delta = 18^s,75,$$

tandis que, pour $\tau' = 5^m$, le soufre $S_1$, trempé brusquement, donne

$$\Delta = 2^m 15^s.$$

Donc, *pendant le refroidissement lent auquel il a été soumis, le soufre* $S_1$ *a subi un commencement de transformation*.

D'ailleurs, si on laisse ce soufre refroidi lentement séjourner au sein du bain de surfusion, dont la température avoisine 100°, il se transforme graduellement en soufre $S'_2$; et, particularité digne de remarque, la transformation exige, pour atteindre la limite, sensiblement le même temps que si le soufre $S_1$ avait été trempé brusquement.

Voici, en effet, pour du soufre maintenu un temps $\tau = 10^m$ à $15^m$ à une température $T = 360°$, refroidi en $1^h 30^m$ de 360° à 130° et plongé alors pendant un temps $\tau'$ à une température $t = 100°$ avant le semis d'un germe clinorhombique, les valeurs de $\Delta$ qui ont été observées :

$\tau' = 5^m$; $15^m$; $23^m$; $2^h 16^m$; $4^h 1^m$; $10^h 1^m$; $10^h 6^m$;
$\Delta = 18^s,75$; $16^s$; $13^s,15$; $6^s,49$; $5^s,63$; $5^s,15$; $5^s,24$.

*La viscosité du soufre* $S_1$ *est exagérée par la trempe à basse température.* — On peut faire la contre-partie des expériences précédentes et constater que si l'on accroît la roideur de la trempe à laquelle on soumet le soufre $S_1$, on exagère la viscosité de ce soufre.

On porte du soufre neuf pendant un temps $\tau = 10^m$ à une température $T = 357°$; on le retire alors brusquement de l'étuve et, en un temps très court, quatre à neuf secondes, on le plonge dans un bain dont la température $t_0$, inférieure à 100°, est voisine de 70°; on le laisse dix secondes dans ce bain et on le place dans un bain de surfusion dont la température $t$ est voisine de 100°. On constate que le soufre soumis à ce traitement présente, *mais avec exagération,* tous les caractères du soufre $S_1$ qui a passé en quelques secondes de la température $T = 357°$ à la température $t = 100°$.

La surface du soufre s'invagine en un doigt de gant qui, au lieu de mesurer seulement $5^{mm}$ à $6^{mm}$, atteint la longueur de $2^{cm},8$. Il se forme, au moment de la trempe, un très grand nombre de grosses bulles gazeuses, de forme irrégulière, dont le volume diminue ensuite rapidement. Si, après quelques minutes de séjour à 400°, on casse le

tube, on constate que le soufre qu'il renferme a la consistance d'un solide mou, facile à étirer; après quarante-cinq minutes de séjour à 160°, une fine baguette de verre, introduite dans le tube à soufre, rencontre encore la résistance que ferait éprouver une pâte très molle.

Après un séjour d'une durée $\tau' = 11^m$ dans un bain de surfusion dont la température est $t = 99°,4$, on sème un germe clinorhombique; on trouve pour $\Delta$ la valeur

$$\Delta = 1^m 19^s,34.$$

Au bout du même temps $\tau$, du soufre $S_1$, trempé directement et brusquement de 357° à 100°, donne une valeur de $\Delta$ sensiblement inférieure à une minute.

D'ailleurs, si le soufre en question est maintenu très longtemps dans un bain de surfusion dont la température $t$ avoisine 100°, il se transforme graduellement en soufre $S'_2$. Voici les valeurs de $\Delta$ obtenues en semant un germe clinorhombique dans ce soufre après un passage de dix secondes à la température $t_0$ et un séjour de durée $\tau'$ à la température $t$ :

| $t_0$. | $t$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|---|
| o | o | h m s | m s |
| 66 | 99,4 | 0.11.00 | 1.19,34 |
| 66 | 99,4 | 0.12.30 | 1. 5 |
| 66 | 99,4 | 0.13.30 | 57 |
| 66 | 99,4 | 0.14.30 | 55,75 |
| 66 | 99,4 | 0.15 | 49,25 |
| 66 | 99,4 | 0.16 | 45, |
| 71 | 99,8 | 0.31 | 19,5 |
| 66 | 100,2 | 0.40 | 19,11 |
| 66 | 100,2 | 0.45 | 16,36 |
| 71 | 100,2 | 2.00 | 7,38 |
| 69 | env. 100 | 3. 9 | 6,39 |
| 67 | » | 4.24 | 5,84 |
| 66 | » | 5.25 | 6,39 |
| 67 | » | 7.25 | 5,38 |
| 67 | » | 9 | 5,37 |
| 68 | » | 10 | 5,66 |

*Un arrêt à 185°, pendant le refroidissement du*

*soufre* $S_1$, *n'influe pas sensiblement sur les propriétés du soufre.* — Il est clair, par les expériences précédentes, que le soufre, porté quelques minutes à 357° et séjournant un certain temps aux températures comprises entre 357° et 130°, éprouve un commencement de transformation en soufre non visqueux.

Ce résultat n'a rien qui puisse étonner. Nous savons, en effet, par ce qui a été vu au Chapitre précédent (I) que le séjour prolongé à la température de 310° transforme le soufre $S_1$ en soufre $S_2$. Nous avons vu également au présent Chapitre (I et II) que le séjour prolongé aux températures de 100° et de 102° transforme le soufre $S_1$ en soufre $S'_2$. D'ailleurs, rien, jusqu'ici, ne nous permet de distinguer le soufre $S_2$ du soufre $S'_2$.

Ces observations conduiraient aisément à penser que du soufre $S_1$, qui séjourne longtemps à une température quelconque supérieure à 100°, se transforme graduellement en soufre non visqueux $S_2$ ou $S'_2$. Nous allons voir qu'il n'en est rien.

Si, en refroidissant du soufre $S_1$ de 357° à 100°, on le laisse séjourner un certain temps à la température de 185°, qui est celle de la vapeur d'aniline bouillant sous la pression atmosphérique, on constate que ce séjour n'exerce aucune influence sensible sur les propriétés du soufre qui y a été soumis.

L'expérience a été faite sur du soufre qui avait été maintenu trente-cinq minutes à la température $T = 360°$, partant sur du soufre $S_1$ qui avait subi un commencement de transformation en soufre $S_2$; elle n'en est que plus probante; elle démontre, en effet, que le séjour à la température 185° ne détermine pas la transformation du soufre $S_1$ en soufre $S_2$, même lorsque cette transformation a déjà été amorcée à 360°.

Le soufre, chauffé trente-cinq minutes à 360°, a été plongé brusquement dans la vapeur d'aniline en ébulli-

tion ; on l'y a maintenu un temps $\tau_1$ ; on l'a ensuite plongé brusquement dans un bain de température $t = 100°,6$, où il est demeuré un temps $\tau'$ ; on y a semé alors un germe clinorhombique et l'on a observé les valeurs suivantes de la durée de solidification $\Delta$ :

| $\tau_1$ (à 185°). | $\tau'$ (à 100°,6). | $\Delta$. |
|---|---|---|
| h m | h m s | s |
| 0.15 | 0.10.00 | 42 |
| | 13 | 34 |
| | 38 | 16 |
| | 2 | 6,7 |
| 2.20 | 25 | 17 |
| | 1.15 | 9,2 |
| | 2 | 6,5 |
| 5.42 | 10 | 37 |
| | 12 | 28 |
| | 30 | 17 |
| | 2.09 | 6,85 |
| 8 | 2 | 98 |
| | 4 | 79 |
| | 8.30 | 48 |
| | 9 | 45 |
| | 21 | 20,15 |
| | 34 | 6,41 |
| | 41 | 5,70 |
| 33 | 10 | 29,5 |
| | 16 | 26 |
| | 20 | 20,5 |
| | 21 | 15,5 |

Que le séjour dans le bain à 185° ait duré quinze minutes ou trente-trois heures, le soufre, introduit dans le bain de surfusion à 100°,6, est toujours visqueux ; sa durée de solidification sous forme clinorhombique diminue avec la durée de séjour dans le bain de surfusion et cette diminution suit une loi qui semble à peu près indépendante de la durée de séjour dans la vapeur d'aniline ; ainsi, vingt minutes après l'immersion dans l'eau bouillante, on trouve toujours $\Delta = 20^s$.

L'expérience suivante est encore plus probante à cet égard.

Elle a porté sur du soufre qui avait été maintenu un temps $\tau' = 1^h$ à la température $T = 360^o$; parmi les tubes étudiés, les uns ont été portés en quelques secondes à la température $t = 100^o,2$; après avoir séjourné un temps $\tau'$ à cette température, ils ont fourni les durées de solidification clinorhombique inscrites, sous la rubrique $\Delta$, au Tableau ci-dessous; les autres ont été arrêtés pendant trente-trois heures à 185° avant d'être amenés à 100°,2; après avoir séjourné un temps $\tau'$ à cette température, ils ont été solidifiés sous forme clinorhombique avec une durée $\Delta_1$. Le Tableau suivant montre que les durées $\Delta$ et les durées $\Delta_1$ varient avec $\tau'$ suivant deux lois qui ne diffèrent pas d'une manière appréciable.

| $\tau'$. | $\Delta$ (après trempe brusque). | $\Delta_1$ ($33^h$ à 185°). |
|---|---|---|
| m s | m s | m s |
| 4.00 | 1.24,00 | 1.17,00 |
| 12 | 〃 | 20,5 |
| 12.30 | 37,5 | 〃 |
| 21 | 18,25 | 20,5 |
| 25 | 〃 | 19,75 |
| 30 | 17 | 〃 |

Il est donc indifférent de refroidir brusquement le soufre $S_1$, même partiellement transformé en soufre $S_2$, ou d'interrompre le refroidissement par un séjour même très long (trente-trois heures) à 185°.

## IV. — Propriétés du soufre chauffé dix minutes a 185°.

*Soufre chauffé dix minutes à* 185° *et refroidi brusquement.* — Ce qui précède nous conduit naturellement à rechercher quelles sont les propriétés du soufre neuf porté à 185° et ramené ensuite à 100°.

Nous supposerons tout d'abord que le soufre soit main-

tenu dix minutes seulement à 185° et qu'il passe en quelques secondes de l'étuve chauffée par l'aniline en ébullition au bain de surfusion dont la température avoisine 100°.

Le soufre ainsi obtenu est très visqueux. Au moment où a lieu l'immersion dans le bain à 100°, la surface se creuse d'une cavité en doigt de gant; un grand nombre de bulles de forme irrégulière apparaissent; la couleur est jaune miel foncé; en un mot, les propriétés du liquide sont celles que nous sommes convenus de désigner comme appartenant au soufre $S_1$.

Si l'on prolonge le séjour de ce soufre dans le bain à 100°, on constate les divers phénomènes : aplatissement de la surface terminale, résorption des bulles, décoloration, que présente le soufre $S_1$; mais la décoloration qui fait passer la teinte du soufre du jaune miel au jaune clair est *beaucoup plus lente* pour le soufre qui a été chauffé dix minutes à 185° que pour le soufre qui a été chauffé le même temps à 357°.

La durée de solidification sous forme clinorhombique est considérable lorsque la durée de séjour $\tau'$ du soufre dans le bain de surfusion est petite; ainsi, pour $\tau' = 5^m$, on a $\Delta = 1^m 31^s$.

Cette durée de solidification diminue d'abord rapidement lorsque $\tau'$ va en croissant. Aussi, si après une durée de séjour $\tau' = 5^m$ dans le bain à 100°, on sème un germe clinorhombique, chaque centimètre gagné par la colonne solide est franchi en un temps $\Delta$ de plus en plus court, comme le montre l'expérience suivante :

$$T = 185°, \qquad \tau = 10^m, \qquad t = 100°,45, \qquad \tau' = 5^m.$$

Pour les huit premiers centimètres :

$$\Delta = 91^s;\ 73^s,5;\ 61^s;\ 49^s,5;\ 46^s;\ 41^s;\ 39^s;\ 36^s,$$

Cette diminution de $\Delta$ ne se produit avec rapidité que

pendant les premières minutes de séjour dans le bain de surfusion; lorsque $\tau'$ va en croissant, cette diminution se poursuit, mais avec une extrême lenteur, comme le montrent les nombres suivants :

$T = 185^\circ$, $\tau = 10^m$, $t = 100^\circ$.

| $\tau'$. | $\Delta$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|---|
| h m | m s | h m | s |
| 0.05 | 1.31 | 18.23 | 14 |
| 15 | 30 | 20.05 | 14,85 |
| 1.17 | 24,14 | 24.08 | 11,94 |
| 2.20 | 22,12 | 28.19 | 10,77 |
| 4.39 | 20,85 | 33.48 | 11,34 |
| 7.03 | 21,28 | 36.25 | 11,80 |
| 10.03 | 20,31 | 36.51 | 10,30 |
| 12.30 | 17,50 | 37 | 8,65 |
| 13.26 | 17,42 | 37.27 | 11,42 |
| 14.04 | 14,84 | 37.27 | 10,73 |

Vers quelle limite tend $\Delta$ lorsque l'on continue à faire croître $\tau'$? Doit-on admettre que $\Delta$ tend encore, dans ce cas, vers la limite $5^s,25$ et, par conséquent, que le soufre, chauffé dix minutes à $185^\circ$, se transforme ensuite en soufre $S'_2$ par un très long séjour à $100^\circ$? Les expériences précédentes, qui n'ont pas été poussées au delà de trente-sept heures trente minutes, sont compatibles avec cette hypothèse, mais elles ne l'imposent point. Cette hypothèse acquiert un haut degré de vraisemblance par une seconde série d'expériences où la durée $\tau'$ de séjour dans le bain à $100^\circ$ a varié de quarante heures dix minutes à cent cinq heures vingt-huit minutes. Voici cette série :

$T = 185^\circ$, $\tau = 10^m$, $t = 100^\circ$.

| $\tau'$. | $\Delta$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|---|
| h m | s | h m | s |
| 40.10 | 10,3 | 70.06 | 8,7 |
| 49.23 | 8,76 | 81.18 | 7,34 |
| 48 | 9 | 95.10 | 7,45 |
| 56.27 | 8,76 | 105.16 | 6,72 |
| 60.35 | 9,51 | 105.28 | 6,87 |

Toutefois, en admettant que le soufre chauffé dix mi-

nutes à 185° se transforme en soufre $S'_2$ par un long séjour à 100°, on doit reconnaître que cette transformation est loin d'être complète après un séjour de plus de cent heures; la valeur de Δ surpasse encore d'une seconde et demie la valeur $\Delta = 5^s,25$ qui caractérise le soufre $S'_2$.

*Soufre chauffé dix minutes à* 185° *et refroidi lentement jusqu'à* 100°. — A un refroidissement brusque qui, en quelques secondes, faisait passer le soufre de 185° à 100°, nous avons substitué un refroidissement lent; après avoir été chauffé dix minutes à 185°, le soufre a mis quarante-cinq minutes à passer de 185° à 139°; il a été alors plongé dans le bain à 100°.

Ce soufre est beaucoup moins visqueux que le soufre trempé brusquement; la surface demeure presque plane au moment de l'introduction dans le bain de surfusion et il ne se forme pas de bulles gazeuses; la nuance du soufre soumis à ce refroidissement lent est beaucoup moins foncée que la nuance initiale du soufre trempé raide; il faut à celui-ci un séjour d'une heure et demie dans le bain à 100° pour devenir aussi clair que l'est celui-là dès les premières minutes.

Si l'on sème un germe clinorhombique dans ce soufre refroidi lentement, après un séjour τ' de quelques minutes dans le bain de surfusion, on trouve pour Δ des nombres extrêmement irréguliers; τ' variant de quatre à dix-sept minutes, on a obtenu, sans aucune loi apparente, des valeurs de Δ comprises entre $22^s,75$ et $46^s,50$.

Pour des valeurs de τ' plus considérables, Δ devient une fonction nettement décroissante de τ', comme le montre le Tableau suivant :

$T = 185^\circ$, $\tau = 10^m$, $t = 100^\circ$ (refroidissement lent).

| τ'. | Δ. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|
| h m | s | h m | s |
| 48 | 26,78 | 11. 3 | 16,90 |
| 4.12 | 29,70 | 11.10 | 20,45 |
| 8.39 | 16,50 | 11.17 | 17 |

Pour une même valeur de $\tau'$, inférieure à $10^h$, la valeur de $\Delta$ est plus petite au sein du soufre refroidi lentement qu'au sein du soufre trempé raide; mais lorsque $\tau'$ surpasse $10^h$, cette différence disparaît. Le refroidissement lent a donc, sur le soufre qui a été seulement porté à 185°, une action analogue à celle qu'il a sur le soufre chauffé peu de temps à 357°.

### V. — Propriétés du soufre chauffé très longtemps à 185°.

*Soufre chauffé deux jours à* 185° *et trempé brusquement.* — Lorsqu'on maintient très longtemps du soufre à 185° se transforme-t-il en cette variété de soufre que nous avons nommée soufre $S_2$?

Du soufre neuf a été porté pendant deux jours à 185°, puis brusquement plongé dans un bain de surfusion à 100°. Ce soufre présente tous les caractères du soufre visqueux: surface qui se creuse d'une cavité en doigt de gant atteignant $9^{mm}$ à $12^{mm}$, apparition de nombreuses bulles, couleur jaune miel, grande valeur de $\Delta$ lorsqu'on ensemence un germe clinorhombique après quelques minutes de séjour dans le bain de surfusion.

Lorsqu'on fait croître la durée $\tau'$ du séjour de ce soufre dans le bain de surfusion, il se transforme, comme le soufre qui a été porté seulement dix minutes à 185°.

Cette transformation du soufre à 100° se marque par la rapide décroissance de $\Delta$.

Cette décroissance détermine, lorsque le séjour à 100° avant l'ensemencement du germe clinorhombique n'a pas excédé quelques minutes, une marche retardée de la colonne solide; voici une expérience :

$$T = 185°, \qquad \tau = 46^h 30^m, \qquad t = 99°,8, \qquad \tau' = 4^m.$$

Pour les sept premiers centimètres :

$$\Delta = 89^s,16; \quad 71^s,84; \quad 60^s,75; \quad 53^s,08; \quad 47^s,33; \quad 42^s; \quad 40^s,34.$$

Cette expérience, rapprochée d'une expérience analogue qui a été rapportée au paragraphe précédent, montre qu'après un séjour de quelques minutes à 100° le soufre qui a été porté deux jours à 185° présente sensiblement les mêmes propriétés que le soufre chauffé dix minutes à la même température.

Mais il n'en est plus de même si l'on prolonge le séjour du soufre à 100°; le soufre qui a été chauffé deux jours à 185° se transforme beaucoup plus rapidement que le soufre chauffé dix minutes à cette température.

Cette plus grande vitesse de transformation se marque, en premier lieu, par une décoloration beaucoup plus rapide; le soufre chauffé deux jours à 185° est jaune clair après trois heures de séjour à 100°.

Elle se marque aussi en ce que $\Delta$ est une fonction de $\tau'$ beaucoup plus rapidement décroissante que pour le soufre chauffé dix minutes à 385°; on en jugera en comparant le Tableau suivant au Tableau analogue qui figure au § IV.

$$T = 185^\circ, \qquad \tau = 46^h 30^m, \qquad t = 100^\circ.$$

| $\tau'$. | $\Delta$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|---|
| h m | s | h m | s |
| 13 | 30,75 | 10. 3 | 7,97 |
| 1. 2 | 24, 1 | 12.53 | 5, 6 |
| 2.20 | 6,11 | 13. 1 | 6, 7 |
| 3.35 | 6, 3 | 13. 9 | 5,69 |
| 7.37 | 5, 1 | 13.16 | 7,28 |

*Soufre chauffé huit jours à* 185° *et trempé brusquement.* — Les mêmes expériences ont été reproduites avec du soufre chauffé à 185° pendant cent quatre-vingt-dix heures; les résultats obtenus, qui sont consignés dans le Tableau suivant, diffèrent peu de ceux qu'on observe avec du soufre chauffé deux jours à la même température.

$$T = 185^\circ, \qquad \tau = 190^h, \qquad t = 100^\circ.$$

| τ'. | Δ. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|
| h m | m s | h m | s |
| 5 | 1. 6,00 | 14. 2 | 5,51 |
| 15 | 26,95 | 14.14 | 8, 8 |
| 1. 5 | 19,89 | 24.15 | 7, 2 |
| 3 | 14,99 | 37.25 | 5, 9 |
| 7.12 | 10, 9 | 37.27 | 5,76 |
| 13.47 | 5, 7 | " | " |
| 13.55 | 7,43 | " | " |

Ainsi, le soufre chauffé très longtemps (de deux à huit jours) à 185° et brusquement amené à 100° se transforme graduellement par un long séjour à 100°; il semble bien tendre, par cette transformation, vers l'état $S'_2$ qui caractérise la durée $\Delta = 5^s,25$ de la solidification clinorhombique; toutefois, même après un séjour de plus de trente-six heures à 100°, cette transformation n'est pas complète; elle se montre, au bout du même temps de séjour, plus ou moins avancée selon l'échantillon que l'on considère et même selon les diverses parties de cet échantillon, qui semble souvent un assemblage hétérogène de soufres à des degrés divers de transformation.

*Soufre chauffé deux jours à* 185° *et refroidi lentement.* — Ces échantillons hétérogènes, où les diverses parties d'un même tube de soufre se trouvent, au même instant, à des degrés très divers de transformation, se rencontrent très fréquemment lorsque le soufre, chauffé deux jours à 185°, a ensuite été refroidi lentement.

Du soufre neuf a été porté pendant quarante-sept heures à 185°; il a ensuite été refroidi en cinquante-deux minutes de 185° à 130°, puis plongé brusquement dans un bain à 100°.

Au moment de l'immersion dans le bain, la surface du liquide reste presque plane; il ne se forme pas de bulles gazeuses; la couleur est un peu plus foncée que celle du soufre $S'_2$. Ces divers caractères montrent que les débuts de la transformation en soufre $S'_2$ se sont produits pendant

le refroidissement lent; il en était de même pour le soufre chauffé dix minutes à 185° (IV); mais, ici, une part plus considérable de la transformation s'est produite pendant le refroidissement, si l'on en juge par la nuance beaucoup moins foncée du soufre qui vient d'être amené à 100°.

La transformation se poursuit lorsque le soufre séjourne à 100°, mais avec une grande irrégularité, même au sein d'une même colonne de soufre; il arrive souvent que les portions inférieures de la colonne sont dans un état de transformation beaucoup plus avancé que les parties supérieures. En voici deux exemples qui se rapportent à deux valeurs extrêmement différentes de $\tau'$.

$T = 185°$, $\tau = 47^h$, $t' = 100°,6$ (refroidissement lent).

| | Δ | |
|---|---|---|
| | $\tau' = 10^m$. | $\tau' = 10^h$. |
| | s | s |
| 1er centimètre ........ | 20,79 | 10,84 |
| 2e » ........ | 12,50 | 11,65 |
| 3e » ........ | 11,45 | 10,10 |
| 4e » ........ | 8,05 | 9,41 |
| 5e » ........ | 6,46 | 9 |
| 6e » ........ | 7,54 | 7,34 |
| 7e » ........ | 7,85 | 7 |
| 8e » ........ | 7,45 | 5,33 |
| 9e » ........ | » | 5,42 |

En ne retenant que les tubes pour lesquels Δ avait, du haut en bas, une valeur sensiblement uniforme, on a trouvé les valeurs suivantes :

$T = 185°$, $\tau = 47^h$, $t = 100°$ (refroidissement lent).

$\tau' = 2^m;\ 45^m;\ 5^h\,8^m,$

$\Delta = 22^s,22;\ 7^s;\ 6^s,13.$

*Soufre chauffé huit jours à 185° et refroidi lentement.* — Sans être d'une régularité absolue, les phénomènes présentent une irrégularité moindre lorsque le soufre a

été maintenu huit jours à 185° avant d'être refroidi lentement.

Du soufre neuf a été porté à 185° pendant cent quatre-vingt-dix heures; la température s'est ensuite abaissée en trente-huit minutes de 185° à 120°, puis le soufre a été plongé brusquement dans un bain à 100°.

L'immersion dans ce bain laisse presque plane la surface du soufre liquide; il ne se forme pas de bulles; dès le début, la décoloration est complète.

En ensemençant un germe clinorhombique après une durée de séjour $\tau'$ à 100°, on obtient pour $\Delta$ les valeurs suivantes :

T = 185°, $\tau$ = 190°, $t$ = 100° (refroidissement lent).

| $\tau'$. | $\Delta'$. | $\tau'$. | $\Delta'$. |
|---|---|---|---|
| h m | s | h m | s |
| 0. 5 | 19,84 | 25.15 | 6,48 |
| 1.40 | 12,1 | 25.21 | 6,32 |
| 6.17 | 11,42 | 34.41 | 5,9 |
| 11.38 | 10,9 | 34.48 | 5,9 |
| 11.47 | 7,34 | 34.55 | 5,77 |
| 11.57 | 6,2 | 35.10 | 6,85 |

*Conclusions de* IV *et* V. — Malgré la complication des phénomènes étudiés aux § IV et V, on peut, semble-t-il, énoncer les propositions suivantes, les trois premières comme *certaines,* la dernière comme *probable*.

1° *Le soufre, chauffé de dix minutes à cent quatre vingt-dix heures à* 185° *et amené brusquement à la température de* 100°, *est toujours à l'état de soufre* $S_1$.

2° *En demeurant à* 100°, *ce soufre subit une modification d'abord rapide, puis très lente.*

3° *Cette modification à* 100° *est d'autant moins lente que le soufre a été maintenu plus longtemps à* 185°.

4° *Cette modification tend à amener le soufre à l'état* $S'_2$.

### VI. — Le soufre $S'_2$ redevient visqueux lorsqu'on le reporte à une température élevée.

Jusqu'ici, les deux états du soufre que nous avons désignés par les lettres $S_2$ et $S'_2$ nous sont apparus comme doués de propriétés identiques; les expériences rapportées en ce paragraphe et au paragraphe suivant vont mettre en évidence une distinction essentielle entre ces deux soufres.

*Le soufre $S'_2$ que l'on porte quelques minutes à la température d'ébullition du mercure redevient visqueux.* — Du soufre neuf a été chauffé pendant dix minutes à 359°, puis on l'a plongé dans un bain à 100° où on l'a maintenu pendant neuf heures dix-sept minutes, temps plus que suffisant pour que la transformation en soufre $S'_2$ soit complète.

*Sans que le soufre ait été solidifié,* on reporte les tubes pendant cinq minutes à 359°.

De ces tubes, on fait deux parts : Les uns sont trempés brusquement à 20° ; ils donnent du *soufre mou.*

Les autres sont plongés brusquement dans un bain à 99°,8; au moment de l'immersion, la surface du soufre liquide s'invagine profondément; il se forme de nombreuses bulles, la couleur est jaune miel. Au bout d'un temps de séjour $\tau' = 7^m$ dans le bain à 99°,8, on ensemence un de ces tubes avec un germe clinorhombique; on obtient les valeurs suivantes pour la durée de solidification $\Delta$ pour les six premiers centimètres :

$$\Delta = 107^s;\ 82^s;\ 68^s;\ 59^s;\ 57^s;\ 47^s,5.$$

Tous ces caractères sont ceux du *soufre* $S_1$.

On a varié l'expérience précédente en solidifiant le soufre à la fin du premier séjour à 100° pour s'assurer qu'il était parvenu à l'état $S'_2$.

Du soufre neuf a été porté dix minutes à 359°. On l'a laissé séjourner pendant dix heures dix-huit minutes

à 100° et l'on y a semé alors un germe clinorhombique qui a donné $\Delta = 5^s,40$. Le solide ainsi obtenu a été reporté six minutes à 359° et a fourni un liquide qu'on a ramené à 100°. Ce liquide présentait tous les caractères du soufre visqueux. Après $\tau' = 18^m$ de séjour à 100°, on a ensemencé un germe clinorhombique et l'on a obtenu $\Delta = 29^s,21$; c'est la valeur de $\Delta$ que l'on aurait obtenue avec du soufre $S_1$.

*Le soufre $S'_2$ que l'on porte à 200° redevient visqueux.* — Des tubes renfermant du soufre neuf ont été portés à 360° pendant des temps qui ont varié de cinq à sept minutes. Ils ont été ensuite maintenus, dans un bain à 100°, pendant plus de quarante-huit heures; leur transformation en soufre $S'_2$ ne pouvait faire l'objet d'un doute.

On les a portés à 200°, en un bain d'huile, où ils ont séjourné des temps variables; ces temps ont été, pour les divers tubes :

$15^m$; $30^m$; $45^m$; $3^h 10^m$; $3^h 33^m$.

Ces tubes sont alors amenés brusquement les uns à 100°, les autres à 20°; les premiers sont à l'état de soufre visqueux, les seconds à l'état de soufre mou.

L'expérience a été reprise sous une autre forme. Six tubes ont été maintenus de cinq à dix minutes à 300°, puis de sept à huit heures à 100°; trois d'entre eux, ensemencés avec un germe clinorhombique, ont donné une valeur de $\Delta$ voisine de $5^s,25$; les trois autres, plongés dans l'eau froide, sont passés brusquement à l'état de soufre dur. On les porte à 200° pendant quarante ou cinquante minutes; trois d'entre eux, ramenés à 100°, contiennent du soufre visqueux; les trois autres, plongés dans l'eau à 20°, donnent du soufre mou.

*Le soufre $S'_2$ que l'on porte à la température d'ébullition de l'aniline redevient visqueux.* — Du soufre est maintenu dix minutes à une température qui a varié

de 350° à 360°; il est demeuré ensuite neuf heures à 100°, de telle sorte qu'il soit sûrement transformé en soufre $S'_2$. On l'a porté cinq minutes à 183°. Ramené alors à 99°,8, il présentait tous les caractères du soufre $S_1$. Après un séjour de $\tau' = 6^m$ à 99°,8, un des tubes a été ensemencé avec un germe clinorhombique; il a permis de déterminer les valeurs suivantes de $\Delta$ pour les huit premiers centimètres :

59$^s$,4; 53$^s$,43; 45$^s$,42; 41$^s$,75; 39$^s$,50; 37$^s$,50; 36$^s$,60; 34$^s$,90.

On a varié l'expérience de la manière suivante :

Du soufre, porté dix minutes à 355°, est demeuré ensuite à 100° pendant dix heures neuf minutes; ensemencé au bout de ce temps avec un germe clinorhombique, il a donné $\Delta = 5^s,25$. On l'a porté pendant cinq minutes à 185°. Ramené à 100°,2, il présentait tous les caractères du soufre visqueux. Après huit minutes de séjour à cette température, on l'a ensemencé avec un germe clinorhombique; on a obtenu les valeurs suivantes de $\Delta$ pour les six premiers centimètres :

46$^s$,84; 43$^s$,50; 37$^s$; 37$^s$; 36$^s$,66; 35$^s$,34.

Ces diverses expériences mettent hors de doute la conclusion suivante :

*Lorsque, par un long séjour à 100°, du soufre visqueux* $S_1$ *a été transformé en soufre non visqueux* $S'_2$, *il suffit de chauffer ce soufre* $S'_2$ *quelques minutes à une température au moins égale à 180° pour le transformer de nouveau en soufre visqueux* $S_1$; *l'expérience réussit également, que le soufre ait été ou non solidifié en l'état* $S'_2$.

### VII. — Le soufre $S_2$ ne redevient visqueux par aucune variation de température.

*Le soufre* $S_2$ *ne devient pas visqueux si, avant de*

*l'amener à 100°, on le fait passer par des températures plus basses.* — Trois tubes sont maintenus pendant huit heures vingt-cinq minutes à la température d'ébullition du mercure. On les enlève et, en dix secondes environ, on les plonge dans un bain à 70° où le soufre surfondu est sensiblement incolore. Aussitôt, on fait monter la température de ce bain qui, en quarante-huit minutes, atteint 100°,1 ; le soufre est alors jaune clair. Dans le premier tube, on sème un germe clinorhombique qui donne $\Delta = 5^s,11$. Six minutes plus tard ($t = 100°,3$), on ensemence le second tube, qui donne $\Delta = 5^s,50$. Au bout d'un nouveau laps de temps de quarante-trois minutes ($t = 100°,65$), on ensemence le troisième tube, qui donne $\Delta = 5^s,60$.

*Le soufre $S_2$ ne devient pas visqueux par refroidissement lent.* — Dans le cas précédent, on avait exagéré la raideur de la trempe ; dans ceux que nous allons citer, au contraire, le soufre $S_2$ est soumis à un refroidissement lent.

Trois tubes à soufre ont été maintenus pendant sept heures à 357°. On éteint alors le gaz qui chauffe l'étuve où bout le mercure ; la température baisse lentement ; elle passe en quarante-huit minutes de 357° à 148°. Au moment où elle atteint cette valeur, on enlève les tubes et on les plonge dans le bain de surfusion. Ensemencés avec un germe clinorhombique, ils donnent les valeurs suivantes de $\Delta$ :

| | | |
|---|---|---|
| $t = 100°,2$, | $\tau' = 6^m$, | $\Delta = 5^s,30$, |
| $t = 100$ | $\tau' = 2^h.55^m$, | $\Delta = 4,90$, |
| $t = 99,8$, | $\tau' = 4.51$, | $\Delta = 5,06$. |

Dans une autre expérience, six tubes ont été chauffés dans la vapeur de mercure en ébullition pendant six heures trente minutes ; puis on a laissé l'étuve se refroidir lente-

ment et passer par les températures suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Point de départ | | 358° |
| Au bout de | 0h.20m | 348,5 |
| » | 0.50 | 295 |
| » | 1.10 | 278 |
| » | 1.33 | 223 |
| » | 2.22 | 133 |
| » | 2.37 | 128 |

Au bout de ce temps, on a enlevé les tubes de l'étuve et on les a plongés brusquement dans un bain à 100°,6. En les ensemençant avec un germe clinorhombique, on a obtenu les valeurs suivantes de $\Delta$ :

$\tau' = 3^m$, $6^m$, $6^m$, $9^m$, $12^m$, $13^m$,
$\Delta = 5^s,65$; $5^s,71$; $5^s,28$; $5^s,86$; $5^s,50$; $5^s,46$.

*Le soufre* $S_2$ *ne devient pas visqueux si le refroidissement est coupé par un arrêt à* 220°. — Onze tubes à soufre sont maintenus quatre heures à 360°; on les enlève de l'étuve à vapeur de mercure et on les plonge dans un bain de paraffine à 220°, où on les maintient un temps variable $\tau_1$. On les plonge alors dans le bain à 100° où, après un temps $\tau'$, ils reçoivent un germe clinorhombique. On observe pour $\Delta$ les valeurs suivantes :

| $\tau_1$. (h m) | $\tau'$. (h m) | $\Delta$. (s) |
|---|---|---|
| 0,15 | 0. 2 | 5,75 |
| » | 1.34 | 6 |
| 1.54 | 2 | 5,62 |
| » | 15 | 5,37 |
| » | 1, 6 | 5,77 |
| 8 | 1 | 6,25 |
| » | 15 | 5,80 |
| » | 2.32 | 5,52 |
| 9 | 2 | 5,78 |
| » | 10 | 5,77 |
| » | 14 | 5,75 |

*Le soufre* $S_2$ *ne devient pas visqueux si le refroidissement est coupé par un arrêt à* 185°. — Seize tubes

à soufre sont chauffés pendant quatre heures trente minutes dans la vapeur du mercure en ébullition; on les plonge alors dans la vapeur de l'aniline en ébullition où ils séjournent :

| | | |
|---|---|---|
| 4 | pendant | $12^m$ |
| 4 | » | $45^m$ |
| 4 | » | $3^h$ |
| 4 | » | $4^h$ |

Ils sont transportés dans un bain à 100° où, après un temps $\tau'$, ils reçoivent un germe clinorhombique.

Pour chacune des quatre séries, on a choisi les quatre valeurs suivantes de $\tau'$.

$$\tau' = 1^m \text{ à } 2^m,\quad 5^m,\quad 15^m,\quad 30^m.$$

On a obtenu pour $\Delta$ seize valeurs voisines de $5^s,5$.

Dans une autre expérience, onze tubes ont été maintenus quatre heures à 357° et *trente heures* à 185°; après ce long séjour dans la vapeur de l'aniline en ébullition, ils ont été plongés dans un bain à 107°. Le soufre était fluide, jaune clair; ensemencé avec un germe clinorhombique au bout d'un temps variable de séjour à 100°, il a donné pour $\Delta$ onze valeurs voisines de $5^s,5$.

*Le soufre* $S_2$ *ne devient pas visqueux si le refroidissement est coupé par un arrêt à* 135°. — Six tubes ont été maintenus quatre heures dans la vapeur du mercure en ébullition, puis un temps variable $\tau_1$ dans la vapeur d'alcool amylique en ébullition (135° à 136°). On les a plongés dans un bain à 100° et, après un temps $\tau'$, ensemencés avec un germe clinorhombique. On a obtenu les valeurs suivantes de $\Delta$ :

| $\tau_1$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|
| h m | h m | s |
| 0.30 | 0. 2 | 5,67 |
| » | 0.15 | 5,56 |
| 6 | 0.15 | 5,75 |
| » | 1. 8 | 5,62 |
| 8 | 0. 2 | 5,68 |
| » | 0.17 | 5,25 |

*Le soufre* $S_2$ *ne redevient pas visqueux si, après un long séjour à* 100°, *on le reporte quelques minutes à* 357°. — Des tubes à soufre ont été maintenus neuf heures cinquante-six minutes dans la vapeur de mercure en ébullition. On les a amenés à 100° où on les a laissés séjourner un temps $\theta$, compris entre six heures et douze heures. On les a reportés pendant cinq minutes à 359°.

Alors, l'un d'entre eux, qui était demeuré à 100° pendant un temps $\theta = 10^h 55^m$, a été trempé à 20°; sur une longueur de quelques millimètres au voisinage de la surface terminale, on a obtenu du soufre mou; le reste du liquide s'est congelé à l'état de soufre dur.

Les autres ont été amenés à 100°; à leur partie supérieure, sur une longueur de quelques millimètres, le soufre était plus ou moins coloré et montrait une surface invaginée; le reste de la colonne liquide était parfaitement fluide et de nuance jaune clair.

Après un séjour $\tau'$ dans le bain de surfusion, dont la température était à ce moment $t$, on a semé un germe clinorhombique; au sein de la zone colorée, il s'est développé avec une vitesse variable et relativement faible; son développement dans la partie faiblement colorée a fourni des valeurs de $\Delta$ qui sont consignées dans le Tableau suivant :

| $\theta$. | $t$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|---|
| h m | ° | m | s |
| 6.33 | 100,2 | 4 | 5,43 |
| 11.30 | 99,9 | 5 | 5,31 |
| 11.40 | 99,8 | 3 | 5,13 |

*Le soufre* $S_2$ *ne devient pas visqueux si, après un long séjour à* 100°, *on le reporte quelques minutes à* 185°. — Des tubes à soufre sont maintenus neuf heures cinquante-six minutes à 357°, puis un temps $\theta$ (compris entre neuf heures et douze heures) à 100°, enfin cinq minutes à 183°.

Un de ces tubes, pour lequel le temps $\theta$ était égal à dix heures quarante-neuf minutes, est trempé à 20°; la partie

de la colonne liquide qui avoisine la surface terminale donne du soufre mou; le reste de la colonne liquide se prend en soufre dur.

Les autres tubes sont amenés à 100°. Décrivons en détail les phénomènes que présente l'un d'entre eux.

Ce tube, pour lequel θ avait été de onze heures quarante-trois minutes, présentait, en sa surface terminale, une invagination profonde de $5^{mm}$ environ; les parois de cette invagination étaient colorées en jaune miel, et cette coloration se prolongeait, au-dessous du cul-de-sac, sur une longueur de $7^{mm}$ à $8^{mm}$; le reste de la colonne était fluide, sans bulle gazeuse et de nuance jaune clair.

Après un séjour de trois minutes à 100°, on a semé un germe clinorhombique; dans la région colorée, il s'est développé avec une vitesse qui correspondait à $\Delta = 51^s,75$. La solidification de la région incolore a donné les valeurs suivantes de Δ pour les cinq premiers centimètres : $5^s,25$, $5^s,25$; $5^s$; $5^s,25$; $5^s,30$. Moyenne : $5^s,21$.

Deux autres tubes ont donné de même les résultats suivants :

| θ. | t. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|
| $9^h.3$ | 100°,2 | $6^m$ | $5^s,20$ |
| $12^h$ | 99°,9 | $6^m$ | $4^s,89$ |

Ces valeurs de Δ ne se rapportent qu'à la région de nuance jaune clair.

En résumé, *du soufre $S_2$ qui est demeuré plusieurs heures à 100° et que l'on reporte cinq minutes à 185° ou à 357° redevient visqueux; mais cette transformation n'est subie que par les portions du soufre liquide qui avoisinent la surface terminale; le reste de la colonne liquide demeure à l'état $S_2$.*

*Le soufre $S_2$ ne redevient pas visqueux lorsque, après l'avoir solidifié, on le reporte à température élevée.* — Un tube à soufre a été maintenu quatre heures vingt-huit minutes à 357°. On l'a plongé dans un bain à 100°

et, au bout de onze minutes, on y a semé un germe orthorhombique. On a obtenu pour $\Delta$ une valeur voisine de onze minutes; c'est celle qui caractérise, à 100°, la solidification orthorhombique du soufre $S_2$. Après un séjour à 100°, qui avait une durée totale d'une heure dix-huit minutes, on a reporté le tube trente minutes à 200°, puis cinq minutes à 360°. On l'a plongé alors dans un bain à 99°,25; au bout de quatre minutes, on y a semé un germe clinorhombique; on a trouvé

$$\Delta = 5^s,12.$$

VIII. — Comparaison du soufre $S_2$ et du soufre $S'_2$.

Il existe donc deux méthodes pour faire disparaître la viscosité que le soufre acquiert lorsqu'on le porte quelques minutes à une température élevée.

La première consiste à le maintenir plusieurs heures à la température élevée dont il s'agit, que l'on suppose au moins égale à 300°. On obtient ainsi le soufre $S_2$.

Le seconde consiste à le maintenir très longtemps à une température voisine de 100°. On obtient ainsi le soufre $S'_2$.

Par la fluidité, la couleur, la durée de solidification, les deux soufres $S_2$ et $S'_2$ paraissent identiques.

Cependant ils présentent une différence essentielle.

Pour ramener le soufre $S'_2$ à l'état de soufre visqueux, il suffit de le porter quelques minutes à une température égale ou supérieure à 185°, tandis que cette même opération ne modifie pas le soufre $S_2$.

Les preuves de cette affirmation abondent dans les deux paragraphes précédents; elle est encore établie par l'expérience suivante, faite dans des conditions particulièrement probantes :

Quatre tubes sont plongés en même temps dans un bain à 100°. Deux de ces tubes, les tubes A, ont été chauffés onze heures à 360°. Deux autres, les tubes A', ont été

chauffés seulement dix minutes à cette même température.

Après dix heures de séjour à 100°, un des tubes A et un des tubes A′ sont portés cinq minutes à 183° et ramenés dans le bain à 100°. Le tube A contient un soufre jaune clair, le tube A′ un soufre jaune miel. Six minutes après leur immersion à 100°, on les ensemence avec un germe clinorhombique. Dans le tube A, la solidification progresse avec une vitesse uniforme qui correspond à $\Delta = 5^s,2$. Dans le tube A′, la solidification progresse avec une vitesse accélérée; de la sixième à la douzième minute après l'immersion dans le bain à 100°, Δ décroît régulièrement de cinquante-neuf secondes à trente-cinq secondes.

Un tube A et un tube A′ étaient restés dans le bain à 100°. Après onze heures de séjour dans ce bain, on les porte tous deux cinq minutes à 360° et on les ramène à 100°. Le tube A contient un soufre jaune clair, entièrement exempt de bulles gazeuses; après trois minutes de séjour dans le bain à 100°, on y sème un germe clinorhombique; la solidification progresse d'un mouvement uniforme qui correspond à $\Delta = 5^s,25$. Le tube A′ contient du soufre jaune miel, visqueux, criblé de bulles irrégulières. Au bout de sept minutes de séjour à 100°, on l'ensemence avec un germe clinorhombique; la solidification progresse d'un mouvement accéléré; entre la septième et la quatorzième minute, Δ décroît régulièrement de $\Delta = 1^m 47^s$ à $\Delta = 48^s$.

Nous pouvons donc avec certitude énoncer la conclusion suivante :

*La viscosité acquise par le soufre que l'on a chauffé quelques minutes à une haute température disparaît si le soufre séjourne quelques heures à une température supérieure à* 300°; *elle disparaît encore si le soufre séjourne plusieurs heures à* 100°. *Mais quelle que soit la cause qui produit cette viscosité, cette cause n'a plus d'action sur le soufre redevenu fluide à haute température; au*

*contraire, elle continue d'agir sur le soufre redevenu fluide à* 100°.

## CHAPITRE IV.

### Influence des gaz sur la viscosité du soufre.

#### I. — Propriétés du soufre chauffé dans une atmosphère de gaz carbonique.

*Observations qui font soupçonner une influence exercée par l'atmosphère gazeuze sur la viscosité du soufre.* — Le soufre que l'on chauffe pendant trois ou quatre heures à la température d'ébullition du mercure redevient fluide et passe à l'état que nous avons nommé *soufre* $S_2$. Toutefois, cette transformation n'affecte pas, en général, la totalité de la colonne liquide mise en observation; elle demeure nulle ou incomplète dans la partie, longue de quelques millimètres, qui avoisine la surface terminale. (Chap. II, II). La forme invaginée de la surface terminale, la couleur jaune miel, une valeur de $\Delta$ très supérieure, en la solidification clinorhombique produite à 100°, à $5^s,25$, sont les caractères qui distinguent cette partie supérieure de la colonne liquide.

Lorsque la durée de chauffe atteint dix ou douze heures, il arrive souvent que la surface terminale est très peu concave, que la colonne de soufre tout entière est très fluide et de nuance jaune clair, qu'elle donne d'un bout à l'autre, lorsqu'à 100° on y sème un germe clinorhombique, la valeur $\Delta = 5^s,25$; dans ce cas, la transformation en soufre $S_2$ est complète. Mais *jamais* les signes divers auxquels on reconnaît le soufre visqueux n'ont disparu de la surface terminale ni de la région avoisinante qu'ils n'aient en même temps disparu du reste de la colonne liquide.

Cette observation est corroborée par la suivante :

Si du soufre a été chauffé pendant un temps $\tau$ qui excède

trois ou quatre heures à la température d'ébullition du mercure, il est transformé en soufre $S_1$ ; ramenons-le un temps $\tau_1$ à 100°, reportons-le pendant un temps $\tau_2$ à 185°, et enfin introduisons-le de nouveau dans un bain dont la température avoisine 100°. Le soufre ainsi traité demeure exempt de viscosité (Ch. III, VII). Toutefois, cette proposition n'est exacte que si l'on en excepte une portion, longue de $7^{mm}$ à $8^{mm}$, qui avoisine la surface terminale de la colonne liquide. Cette portion est très visqueuse à 100°, comme le montrent la forme de la surface terminale et des bulles gazeuses ; elle a une couleur jaune miel ; ensemencée par un germe clinorhombique, elle fournit une valeur de $\Delta$ très supérieure à $5^s,25$ ; par la trempe à 20°, elle fournit du soufre mou.

Ces différences entre les propriétés de la majeure partie de la colonne liquide et les propriétés de la partie qui avoisine la surface terminale ne s'expliqueraient-elles pas par une action de l'atmosphère gazeuse à laquelle le soufre confine par cette surface terminale ?

*Soufre chauffé à la température de* 360° *dans une atmosphère de gaz carbonique.* — Dans toutes les expériences relatées jusqu'ici, le tube où le soufre était chauffé communiquait librement avec l'air; ou bien encore, il avait été scellé, mais plein d'air; par suite de la combinaison des vapeurs de soufre avec l'oxygène de l'air, le soufre se trouvait chauffé à 360° dans une atmosphère de gaz sulfureux plus ou moins dilué d'air.

Nous nous sommes proposé de comparer les propriétés de ce soufre aux propriétés du soufre chauffé également à 360°, mais dans une atmosphère de gaz carbonique.

A cet effet, les tubes remplis de soufre pulvérisé ont été parcourus par un courant de gaz carbonique sec pendant un temps qui a varié de quinze à quarante-cinq minutes ; on les a scellés à la lampe et portés à 360°. Après un séjour de durée $\tau$ à cette température, on les a descellés et

plongés dans un bain à 100°. Voici les observations que l'on a recueillies :

1° *Durée* $\tau = 15^m$. Deux tubes chauffés à 360° pendant ce temps donnent, à 100°, du soufre visqueux, coloré en jaune miel dans toute son étendue; toutefois, la coloration est uniforme dans le premier tube, tandis que le second présente une coloration un peu plus claire sur une longueur de $1^{cm}$ à partir du bas; le premier, ensemencé avec un germe clinorhombique après un temps de séjour de durée $\tau' = 19^m$ dans un bain porté à la température $t = 99°,85$, a donné les valeurs suivantes de $\Delta$ :

$$\Delta = 30^s,5;\ 30^s0;\ 30^s,5;\ 27^s,0;\ 28^s,5.$$

Le second, ensemencé après un séjour de $\tau' = 11^m$ dans un bain porté à la température $t = 69°,4$, a donné

$$\Delta = 51^s;\ 44^s;\ 42^s;\ 37^s;\ 32^s,25;\ 15^s,66.$$

2° *Durée* $\tau = 30^m$. La colonne amenée à 100° est visqueuse; elle est colorée en jaune miel dans toute sa longueur, sauf les deux derniers millimètres, qui sont partiellement décolorés. Pour $\tau' = 23^m$, $t = 99°,4$, on trouve :

$$\Delta = 33^s,33;\ 25^s,59;\ 24^s,25;\ 26^s,16;\ 21^s67;\ 21^s,67.$$

3° *Durée* $\tau = 1^h$. La surface est invaginée; la partie supérieure de la colonne, sur une longueur de $3^{cm}$, est colorée en jaune miel; la partie inférieure, longue également de $3^{cm}$, est décolorée. Pour $\tau' = 7^m$, $t = 99°,85$, on a trouvé

$$\Delta = 1^m41^s;\ 1^m21^s;\ 36^s;\ 5^s,37;\ 5^s,37;\ 4^s,75.$$

4° *Durée* $\tau \geqq 1^h30^m$. Du soufre chauffé une heure trente minutes à 360° et ramené à 100° est terminé par une surface sensiblement plane; la décoloration est complète, même au voisinage de la surface terminale; après un séjour de $\tau' = 99°,4$, on a semé un germe clinorhombique et l'on a obtenu les valeurs suivantes de $\Delta$ :

$$\Delta = 5^s,60;\ 5^s,50;\ 5^s,50;\ 5^s,25;\ 5^s,25;\ 5^s,41;\ ;\ 5^s,09.$$

Du soufre chauffé plus de une heure trente minutes à 360° a toujours donné lieu aux mêmes observations : surface presque plane, fluidité complète, décoloration de toute la colonne, y compris les parties très voisines de la surface terminale. Les valeurs observées de Δ ont été les suivantes :

| τ. | τ'. | t. | Δ. |
|---|---|---|---|
| h m | m | o | s |
| 3.43 | 2 | 99,8 | 5,23 |
| 3.33 | 5 | 99,85 | 5,36 |
| 6.54 | 4 | 99,8 | 5,27 |
| 7.23 | 16 | 99,7 | 5,21 |

Ainsi, *lorsque du soufre est chauffé à* 360° *dans une atmosphère de gaz carbonique*, la transformation en soufre $S_2$ commence à la partie inférieure de la colonne liquide ; au bout d'une heure de chauffe, elle a déjà envahi plusieurs centimètres ; *au bout d'une heure et demie, la transformation est complète, même pour les parties qui confinent à la surface terminale.*

Lorsque le soufre est chauffé dans un tube qui communique librement avec l'air, il faut trois ou quatre heures de chauffe pour que la colonne soit presque entièrement transformée ; encore la transformation n'est-elle point achevée dans la région qui avoisine la surface terminale ; la transformation de cette dernière région exige dix à douze heures de chauffe.

*Action de la température* 185° *sur le soufre en présence du gaz carbonique.* — L'influence d'une atmosphère de gaz carbonique n'est pas moins nette sur du soufre qui, après avoir été transformé en soufre $S_2$ à 360°, est longtemps maintenu à la température de 185°.

Des tubes remplis de soufre neuf ont été chauffés à la température d'ébullition du mercure pendant neuf heures trente minutes, temps plus que suffisant pour les transfor-

mer en soufre $S_2$. Au commencement de leur séjour dans l'étuve, au moyen d'un tube capillaire *ne plongeant pas dans le soufre liquide*, on y a fait circuler du gaz carbonique pendant cinq minutes; à la fin de ce même séjour, le gaz carbonique a circulé encore, par le même procédé, pendant douze ou quinze minutes; aussitôt après ce dernier passage, les tubes ont été scellés.

On les a portés brusquement dans un bain de vapeur d'aniline où ils ont été maintenus vingt-quatre ou vingt-cinq heures.

En même temps, d'autres tubes ont subi exactement les mêmes variations de température, mais sans avoir reçu de gaz carbonique.

Tous les tubes ont été amenés à 100°. Ceux où le soufre avait été chauffé en présence de l'air présentaient une surface terminale profondément invaginée; l'invagination mesurait $9^{mm}$ à $1^{cm}$ de profondeur; au-dessous du cul-de-sac, la coloration jaune miel s'étendait sur une longueur d'environ $8^{mm}$. Les tubes où le soufre a été chauffé en présence du gaz carbonique montrent une surface terminale presque plane; parfois, la colonne de soufre est de nuance jaune clair dans toute sa longueur; lorsqu'elle présente une coloration jaune miel, cette coloration affecte seulement la partie longue de $2^{mm}$ ou de $3^{mm}$ qui confine à la surface terminale.

Aussitôt ces observations faites, les tubes ont été plongés dans l'eau à 20°. Le soufre qui a été chauffé en présence du gaz carbonique se solidifie dans toute son étendue et instantanément; au sein des tubes qui n'ont pas reçu de gaz carbonique, la solidification est instantanée pour la partie de la colonne qui est colorée en jaune clair; la partie colorée en jaune miel garde tout d'abord l'état de soufre mou et transparent; au bout d'un certain temps, des louches y apparaissent et la transformation en soufre dur se produit.

II. — Propriétés du soufre dans lequel une baguette de verre est plongée pendant la durée du séjour dans le bain de fusion.

*Soufre chauffé à* 360° *pendant que l'on y fait barboter du gaz carbonique.* — On a fait passer pendant quelques minutes un courant de gaz carbonique dans des tubes contenant la poussière de soufre à l'état solide; puis on a porté ces tubes à 360°. Aussitôt le soufre fondu, on y a plongé un tube capillaire en verre, au moyen duquel un courant de gaz carbonique assez rapide est venu barboter dans la masse liquide.

Le soufre, ainsi brassé par le gaz carbonique, est demeuré dans le bain à 360° un temps qui a varié, d'un tube à l'autre, entre dix minutes et vingt-deux minutes. Ramené à 100°, ce soufre présente tous les caractères du soufre $S_2$ : il est jaune clair, très fluide, terminé par une surface presque plane. Un échantillon dont le séjour à 360° avait duré quinze minutes est plongé dans un bain à 99°,6; après deux minutes de séjour dans ce bain, il reçoit un germe clinorhombique; il donne pour $\Delta$ les valeurs suivantes : $5^s,33$, $5^s,17$, $5^s,50$.

Le soufre, traité comme nous venons de l'indiquer et plongé dans l'eau à 20°, se solidifie brusquement à l'état de soufre dur.

*De l'influence que peut avoir une tige de verre plongeant dans le soufre chauffé.* — Si l'on compare ces résultats à ceux qui ont été obtenus au paragraphe I, on peut être conduit à les rapprocher, à admettre que le gaz carbonique agit, dans les deux cas, de la même manière, qu'il favorise la transformation du soufre $S_1$ en soufre $S_2$, mais que cette transformation s'effectue encore plus rapidement lorsque le gaz carbonique barbote dans le soufre en fusion que lorsqu'il séjourne simplement à la surface.

Mais on peut aussi donner de ces expériences une autre interprétation.

Dans une colonne de soufre maintenue à 300° ou à 360° apparaissent de très nombreuses bulles, et cela bien que les interruptions qui se produisent dans la colonne liquide au moment de la fusion aient été enlevées par des secousses.

Il est à prévoir que l'introduction d'une mince tige de verre dans la colonne de soufre favorisera le départ de ces bulles et la diffusion des gaz. A l'appui de cette supposition, on peut citer le fait suivant :

Un tube rempli de soufre solide est introduit à 360°. Au moment de la fusion, il se forme des bulles gazeuses qui interrompent la continuité de la colonne liquide; on évite toute secousse capable de faire disparaître ces interruptions et l'on glisse doucement dans le tube un fil de verre, qu'on y laisse à demeure; au bout de dix minutes, la colonne liquide est devenue parfaitement continue.

Dès lors, il est permis de penser qu'une tige de verre introduite dans le soufre en fusion, en favorisant la diffusion des gaz, active la disparition de la viscosité. La rapide disparition de la viscosité dans les expériences que nous venons de citer serait due non au gaz carbonique, mais au tube de verre qui amène ce gaz.

La justesse de cette interprétation va être prouvée par les expériences suivantes, où les mêmes effets sont obtenus sans gaz carbonique, par la seule présence d'une baguette de verre au sein du soufre en fusion.

*Soufre chauffé à 360°; une baguette de verre occupe toute l'étendue de la colonne de soufre.* — Avant de porter le tube rempli de poussière de soufre dans l'étuve chauffée par la vapeur de mercure en ébullition, on y a placé une baguette de verre qui traverse toute l'étendue de la colonne de soufre. Après dix ou quinze minutes de séjour à 360°, le tube est plongé dans un bain à 100°. Le

soufre est fluide, jaune clair, la surface terminale est peu concave; il ne se forme pas de bulles. La baguette une fois retirée avec précaution, on détermine la durée de la solidification clinorhombique et l'on trouve les résultats suivants :

| τ. | t. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|
| 15^m | 100°,25 | 4^m | 5^s,25 |
| 10^m | 100° | 5^m | 5^s,15 |

Au lieu de plonger ces tubes dans un bain à 100°, on peut les tremper dans l'eau à 20°; le soufre se solidifie immédiatement à l'état de soufre dur.

Il n'est donc pas douteux qu'*à* 360° *une colonne de soufre, traversée dans toute sa longueur par une mince tige de verre, est transformée en soufre* $S_2$ *au bout de dix minutes.*

*Soufre chauffé à* 360°; *une baguette de verre occupe une partie de la colonne.* — La différence est extrême entre le temps nécessaire pour transformer le soufre $S_1$ en soufre $S_2$, à 360°, lorsque aucune baguette de verre ne traverse la colonne liquide, et le temps qui suffit à la même transformation en présence d'une baguette de verre. Ce contraste est particulièrement frappant dans les expériences suivantes, où la baguette de verre n'occupait qu'une partie du soufre liquide.

Une baguette, introduite dans le tube, est fixée de manière que son extrémité inférieure demeure à plusieurs centimètres du fond. Dans ces conditions, le soufre est porté dix minutes à 360°, puis le tube est plongé dans un bain à 100°. La partie inférieure de la colonne de soufre non occupée par la baguette est jaune miel, tandis que la partie supérieure traversée par la baguette est jaune clair. On retire la baguette avec précaution; on observe alors que la colonne liquide est formée de trois parties : au fond, dans la région que la baguette n'occupait pas, se trouve du

Mais on peut aussi donner de ces expériences une autre interprétation.

Dans une colonne de soufre maintenue à 300° ou à 360° apparaissent de très nombreuses bulles, et cela bien que les interruptions qui se produisent dans la colonne liquide au moment de la fusion aient été enlevées par des secousses.

Il est à prévoir que l'introduction d'une mince tige de verre dans la colonne de soufre favorisera le départ de ces bulles et la diffusion des gaz. A l'appui de cette supposition, on peut citer le fait suivant :

Un tube rempli de soufre solide est introduit à 360°. Au moment de la fusion, il se forme des bulles gazeuses qui interrompent la continuité de la colonne liquide; on évite toute secousse capable de faire disparaître ces interruptions et l'on glisse doucement dans le tube un fil de verre, qu'on y laisse à demeure; au bout de dix minutes, la colonne liquide est devenue parfaitement continue.

Dès lors, il est permis de penser qu'une tige de verre introduite dans le soufre en fusion, en favorisant la diffusion des gaz, active la disparition de la viscosité. La rapide disparition de la viscosité dans les expériences que nous venons de citer serait due non au gaz carbonique, mais au tube de verre qui amène ce gaz.

La justesse de cette interprétation va être prouvée par les expériences suivantes, où les mêmes effets sont obtenus sans gaz carbonique, par la seule présence d'une baguette de verre au sein du soufre en fusion.

*Soufre chauffé à* 360°; *une baguette de verre occupe toute l'étendue de la colonne de soufre.* — Avant de porter le tube rempli de poussière de soufre dans l'étuve chauffée par la vapeur de mercure en ébullition, on y a placé une baguette de verre qui traverse toute l'étendue de la colonne de soufre. Après dix ou quinze minutes de séjour à 360°, le tube est plongé dans un bain à 100°. Le

soufre est fluide, jaune clair, la surface terminale est peu concave; il ne se forme pas de bulles. La baguette une fois retirée avec précaution, on détermine la durée de la solidification clinorhombique et l'on trouve les résultats suivants :

| τ. | t. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|
| $15^m$ | $100°,25$ | $4^m$ | $5^s,25$ |
| $10^m$ | $100°$ | $5^m$ | $5^s,15$ |

Au lieu de plonger ces tubes dans un bain à 100°, on peut les tremper dans l'eau à 20°; le soufre se solidifie immédiatement à l'état de soufre dur.

Il n'est donc pas douteux qu'*à* 360° *une colonne de soufre, traversée dans toute sa longueur par une mince tige de verre, est transformée en soufre* $S_2$ *au bout de dix minutes.*

*Soufre chauffé à* 360°; *une baguette de verre occupe une partie de la colonne.* — La différence est extrême entre le temps nécessaire pour transformer le soufre $S_1$ en soufre $S_2$, à 360°, lorsque aucune baguette de verre ne traverse la colonne liquide, et le temps qui suffit à la même transformation en présence d'une baguette de verre. Ce contraste est particulièrement frappant dans les expériences suivantes, où la baguette de verre n'occupait qu'une partie du soufre liquide.

Une baguette, introduite dans le tube, est fixée de manière que son extrémité inférieure demeure à plusieurs centimètres du fond. Dans ces conditions, le soufre est porté dix minutes à 360°, puis le tube est plongé dans un bain à 100°. La partie inférieure de la colonne de soufre non occupée par la baguette est jaune miel, tandis que la partie supérieure traversée par la baguette est jaune clair. On retire la baguette avec précaution; on observe alors que la colonne liquide est formée de trois parties : au fond, dans la région que la baguette n'occupait pas, se trouve du

Mais on peut aussi donner de ces expériences une autre interprétation.

Dans une colonne de soufre maintenue à 300° ou à 360° apparaissent de très nombreuses bulles, et cela bien que les interruptions qui se produisent dans la colonne liquide au moment de la fusion aient été enlevées par des secousses.

Il est à prévoir que l'introduction d'une mince tige de verre dans la colonne de soufre favorisera le départ de ces bulles et la diffusion des gaz. A l'appui de cette supposition, on peut citer le fait suivant :

Un tube rempli de soufre solide est introduit à 360°. Au moment de la fusion, il se forme des bulles gazeuses qui interrompent la continuité de la colonne liquide; on évite toute secousse capable de faire disparaître ces interruptions et l'on glisse doucement dans le tube un fil de verre, qu'on y laisse à demeure; au bout de dix minutes, la colonne liquide est devenue parfaitement continue.

Dès lors, il est permis de penser qu'une tige de verre introduite dans le soufre en fusion, en favorisant la diffusion des gaz, active la disparition de la viscosité. La rapide disparition de la viscosité dans les expériences que nous venons de citer serait due non au gaz carbonique, mais au tube de verre qui amène ce gaz.

La justesse de cette interprétation va être prouvée par les expériences suivantes, où les mêmes effets sont obtenus sans gaz carbonique, par la seule présence d'une baguette de verre au sein du soufre en fusion.

*Soufre chauffé à* 360°; *une baguette de verre occupe toute l'étendue de la colonne de soufre.* — Avant de porter le tube rempli de poussière de soufre dans l'étuve chauffée par la vapeur de mercure en ébullition, on y a placé une baguette de verre qui traverse toute l'étendue de la colonne de soufre. Après dix ou quinze minutes de séjour à 360°, le tube est plongé dans un bain à 100°. Le

soufre est fluide, jaune clair, la surface terminale est peu concave; il ne se forme pas de bulles. La baguette une fois retirée avec précaution, on détermine la durée de la solidification clinorhombique et l'on trouve les résultats suivants :

| τ. | t. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|
| $15^m$ | $100°,25$ | $4^m$ | $5^s,25$ |
| $10^m$ | $100°$ | $5^m$ | $5^s,15$ |

Au lieu de plonger ces tubes dans un bain à 100°, on peut les tremper dans l'eau à 20°; le soufre se solidifie immédiatement à l'état de soufre dur.

Il n'est donc pas douteux qu'*à* 360° *une colonne de soufre, traversée dans toute sa longueur par une mince tige de verre, est transformée en soufre* $S_2$ *au bout de dix minutes.*

*Soufre chauffé à* 360°; *une baguette de verre occupe une partie de la colonne.* — La différence est extrême entre le temps nécessaire pour transformer le soufre $S_1$ en soufre $S_2$, à 360°, lorsque aucune baguette de verre ne traverse la colonne liquide, et le temps qui suffit à la même transformation en présence d'une baguette de verre. Ce contraste est particulièrement frappant dans les expériences suivantes, où la baguette de verre n'occupait qu'une partie du soufre liquide.

Une baguette, introduite dans le tube, est fixée de manière que son extrémité inférieure demeure à plusieurs centimètres du fond. Dans ces conditions, le soufre est porté dix minutes à 360°, puis le tube est plongé dans un bain à 100°. La partie inférieure de la colonne de soufre non occupée par la baguette est jaune miel, tandis que la partie supérieure traversée par la baguette est jaune clair. On retire la baguette avec précaution; on observe alors que la colonne liquide est formée de trois parties : au fond, dans la région que la baguette n'occupait pas, se trouve du

Mais on peut aussi donner de ces expériences une autre interprétation.

Dans une colonne de soufre maintenue à 300° ou à 360° apparaissent de très nombreuses bulles, et cela bien que les interruptions qui se produisent dans la colonne liquide au moment de la fusion aient été enlevées par des secousses.

Il est à prévoir que l'introduction d'une mince tige de verre dans la colonne de soufre favorisera le départ de ces bulles et la diffusion des gaz. A l'appui de cette supposition, on peut citer le fait suivant :

Un tube rempli de soufre solide est introduit à 360°. Au moment de la fusion, il se forme des bulles gazeuses qui interrompent la continuité de la colonne liquide; on évite toute secousse capable de faire disparaître ces interruptions et l'on glisse doucement dans le tube un fil de verre, qu'on y laisse à demeure; au bout de dix minutes, la colonne liquide est devenue parfaitement continue.

Dès lors, il est permis de penser qu'une tige de verre introduite dans le soufre en fusion, en favorisant la diffusion des gaz, active la disparition de la viscosité. La rapide disparition de la viscosité dans les expériences que nous venons de citer serait due non au gaz carbonique, mais au tube de verre qui amène ce gaz.

La justesse de cette interprétation va être prouvée par les expériences suivantes, où les mêmes effets sont obtenus sans gaz carbonique, par la seule présence d'une baguette de verre au sein du soufre en fusion.

*Soufre chauffé à* 360°; *une baguette de verre occupe toute l'étendue de la colonne de soufre.* — Avant de porter le tube rempli de poussière de soufre dans l'étuve chauffée par la vapeur de mercure en ébullition, on y a placé une baguette de verre qui traverse toute l'étendue de la colonne de soufre. Après dix ou quinze minutes de séjour à 360°, le tube est plongé dans un bain à 100°. Le

soufre est fluide, jaune clair, la surface terminale est peu concave; il ne se forme pas de bulles. La baguette une fois retirée avec précaution, on détermine la durée de la solidification clinorhombique et l'on trouve les résultats suivants :

| τ. | t. | τ'. | Δ. |
|---|---|---|---|
| 15^m | 100°,25 | 4^m | 5^s,25 |
| 10^m | 100° | 5^m | 5^s,15 |

Au lieu de plonger ces tubes dans un bain à 100°, on peut les tremper dans l'eau à 20°; le soufre se solidifie immédiatement à l'état de soufre dur.

Il n'est donc pas douteux qu'*à* 360° *une colonne de soufre, traversée dans toute sa longueur par une mince tige de verre, est transformée en soufre* $S_2$ *au bout de dix minutes.*

*Soufre chauffé à* 360°; *une baguette de verre occupe une partie de la colonne.* — La différence est extrême entre le temps nécessaire pour transformer le soufre $S_1$ en soufre $S_2$, à 360°, lorsque aucune baguette de verre ne traverse la colonne liquide, et le temps qui suffit à la même transformation en présence d'une baguette de verre. Ce contraste est particulièrement frappant dans les expériences suivantes, où la baguette de verre n'occupait qu'une partie du soufre liquide.

Une baguette, introduite dans le tube, est fixée de manière que son extrémité inférieure demeure à plusieurs centimètres du fond. Dans ces conditions, le soufre est porté dix minutes à 360°, puis le tube est plongé dans un bain à 100°. La partie inférieure de la colonne de soufre non occupée par la baguette est jaune miel, tandis que la partie supérieure traversée par la baguette est jaune clair. On retire la baguette avec précaution; on observe alors que la colonne liquide est formée de trois parties : au fond, dans la région que la baguette n'occupait pas, se trouve du

Mais on peut aussi donner de ces expériences une autre interprétation.

Dans une colonne de soufre maintenue à 300° ou à 360° apparaissent de très nombreuses bulles, et cela bien que les interruptions qui se produisent dans la colonne liquide au moment de la fusion aient été enlevées par des secousses.

Il est à prévoir que l'introduction d'une mince tige de verre dans la colonne de soufre favorisera le départ de ces bulles et la diffusion des gaz. A l'appui de cette supposition, on peut citer le fait suivant :

Un tube rempli de soufre solide est introduit à 360°. Au moment de la fusion, il se forme des bulles gazeuses qui interrompent la continuité de la colonne liquide; on évite toute secousse capable de faire disparaître ces interruptions et l'on glisse doucement dans le tube un fil de verre, qu'on y laisse à demeure; au bout de dix minutes, la colonne liquide est devenue parfaitement continue.

Dès lors, il est permis de penser qu'une tige de verre introduite dans le soufre en fusion, en favorisant la diffusion des gaz, active la disparition de la viscosité. La rapide disparition de la viscosité dans les expériences que nous venons de citer serait due non au gaz carbonique, mais au tube de verre qui amène ce gaz.

La justesse de cette interprétation va être prouvée par les expériences suivantes, où les mêmes effets sont obtenus sans gaz carbonique, par la seule présence d'une baguette de verre au sein du soufre en fusion.

*Soufre chauffé à* 360°; *une baguette de verre occupe toute l'étendue de la colonne de soufre.* — Avant de porter le tube rempli de poussière de soufre dans l'étuve chauffée par la vapeur de mercure en ébullition, on y a placé une baguette de verre qui traverse toute l'étendue de la colonne de soufre. Après dix ou quinze minutes de séjour à 360°, le tube est plongé dans un bain à 100°. Le

soufre est fluide, jaune clair, la surface terminale est peu concave; il ne se forme pas de bulles. La baguette une fois retirée avec précaution, on détermine la durée de la solidification clinorhombique et l'on trouve les résultats suivants :

| $\tau$. | $t$. | $\tau'$. | $\Delta$. |
|---|---|---|---|
| $15^m$ | $100°,25$ | $4^m$ | $5^s,25$ |
| $10^m$ | $100°$ | $5^m$ | $5^s,15$ |

Au lieu de plonger ces tubes dans un bain à 100°, on peut les tremper dans l'eau à 20°; le soufre se solidifie immédiatement à l'état de soufre dur.

Il n'est donc pas douteux qu'*à* 360° *une colonne de soufre, traversée dans toute sa longueur par une mince tige de verre, est transformée en soufre* $S_2$ *au bout de dix minutes.*

*Soufre chauffé à* 360°; *une baguette de verre occupe une partie de la colonne.* — La différence est extrême entre le temps nécessaire pour transformer le soufre $S_1$ en soufre $S_2$, à 360°, lorsque aucune baguette de verre ne traverse la colonne liquide, et le temps qui suffit à la même transformation en présence d'une baguette de verre. Ce contraste est particulièrement frappant dans les expériences suivantes, où la baguette de verre n'occupait qu'une partie du soufre liquide.

Une baguette, introduite dans le tube, est fixée de manière que son extrémité inférieure demeure à plusieurs centimètres du fond. Dans ces conditions, le soufre est porté dix minutes à 360°, puis le tube est plongé dans un bain à 100°. La partie inférieure de la colonne de soufre non occupée par la baguette est jaune miel, tandis que la partie supérieure traversée par la baguette est jaune clair. On retire la baguette avec précaution; on observe alors que la colonne liquide est formée de trois parties : au fond, dans la région que la baguette n'occupait pas, se trouve du

soufre fortement coloré; là où se trouvait l'extrémité inférieure de la baguette, sur une longueur de quelques millimètres, le soufre a une coloration intermédiaire entre le jaune miel et le jaune clair; enfin, au-dessus, le soufre qui, à 360°, était en contact avec la baguette, est jaune clair et parfaitement fluide.

Si l'on sème un germe clinorhombique, on obtient les valeurs suivantes de $\Delta$; D désigne les parties de la colonne qui étaient décolorées, C les parties qui étaient colorées, I les parties de coloration intermédiaire.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $T = 360^{\circ}$, | $\tau = 11^{m}$, | $\Delta =$ | $6^{s},75$ | |
| $t = 101$, | $\tau' = 4$, | | 6,40 | D |
| | | | 6,10 | |
| | | | 5,85 | |
| | | | 8,20 | I |
| | | | 158,85 | C |
| $T = 360$, | $\tau = 10$ | $\Delta =$ | 5,57 | |
| $t = 99,6$ | $\tau' =$ 1 à 2 | | 5,35 | D |
| | | | 5,41 | |
| | | | 76,09 | I + C |
| | | | 227,25 | C. |

Après solidification, le soufre, qui provient de la partie supérieure, décolorée, est jaune clair et opaque; le soufre qui provient de la partie inférieure, colorée, est jaune miel avec des parties transparentes.

Au sortir de l'étuve à 360°, au lieu de plonger le tube dans un bain à 100°, on peut le tremper dans de l'eau à 20°. La partie décolorée se prend aussitôt à l'état de soufre dur. La partie colorée donne du soufre mou, transparent, qui se trouble peu à peu en se transformant en soufre dur.

Cette dernière épreuve peut se faire sans qu'il soit nécessaire de retirer la baguette de verre du sein de la colonne de soufre liquide. Aussi, est-ce la seule que l'on puisse réaliser dans l'expérience suivante :

Une baguette de verre longue de quelques centimètres est mise au fond d'un tube de verre qu'on remplit de poudre de soufre et que l'on porte quinze minutes à 360°. On retire alors le tube et on le plonge dans un bain à 100°. Voici ce qu'on observe :

Le soufre qui occupe le fond du tube est de nuance jaune clair jusqu'à $1^{cm}$ environ au-dessous de l'extrémité inférieure de la baguette ; vient ensuite une région de coloration intermédiaire longue de $3^{mm}$ ; enfin, la partie supérieure de la colonne, longue de plusieurs centimètres, est jaune miel, visqueuse, terminée par une surface qui présente une invagination profonde.

En plongeant le tube dans l'eau à 20°, on voit le soufre décoloré se transformer brusquement en soufre dur et opaque ; la partie intermédiaire ne se solidifie que lentement et au bout d'un certain temps ; quant à la région colorée, elle demeure longtemps transparente ; c'est seulement après que tout le reste est solidifié qu'elle commence à se troubler.

*A 360°, l'effet d'une baguette de verre sur le soufre est produit en cinq minutes environ.* — Pendant combien de temps une baguette de verre doit-elle séjourner dans le soufre porté à 360° pour que la transformation en soufre $S_2$ soit complète ? Les expériences suivantes ont pour but de répondre à cette question.

Des tubes pleins de soufre ont été portés dix minutes à 360°. Une baguette de verre y a été plongée un certain temps avant la sortie de l'étuve à mercure. Ce temps a été, pour les divers tubes, cinq minutes, deux minutes, et quelques secondes. On a alors plongé le tube dans un bain à 100°, on a enlevé la baguette et l'on a semé un germe clinorhombique.

Le soufre où la baguette était demeurée cinq minutes était jaune clair, parfaitement fluide. Ensemencé au bout de trois minutes avec un germe clinorhombique, dans un

bain dont la température était 99°, 5, il a fourni les valeurs suivantes de $\Delta$ :

$$5^s,14;\quad 5^s,20;\quad 5^s,25;\quad 5^s,25.$$

Ce soufre était donc complètement transformé en soufre $S_2$.

Au contraire, dans les tubes où la baguette avait séjourné soit deux minutes, soit quelques secondes, le soufre était visqueux.

*Soufre chauffé à* 300°; *une baguette de verre occupe toute l'étendue de la colonne.* — Du soufre chauffé quarante minutes à 300° avec une baguette de verre qui traverse toute la colonne est entièrement transformé en soufre $S_2$; il est jaune clair, non visqueux; la durée de la solidification clinorhombique résulte des expériences suivantes :

$$\tau = 40^m,\quad t = 100°,5,\quad \tau' = 2^m,\quad \Delta = 5^s,65,$$
$$\tau = 1^h,\quad t = 99°,5,\quad \tau' = 4^m,\quad \Delta = 5^s,27.$$

Trempé dans l'eau à 20°, ce soufre se prend immédiatement en soufre dur.

Si le séjour à 300° n'a pas excédé quinze minutes, la majeure partie de la colonne de soufre est transformée; elle est jaune clair, et sa durée de solidification clinorhombique est voisine de $\Delta = 5^s,25$; mais la partie supérieure de la colonne, sur une longueur de $1^{cm}$ environ, est plus colorée et donne une valeur de $\Delta$ plus considérable. Telle l'expérience suivante :

$$T = 300°,\quad \tau = 15^m,\quad t = 100°,\quad \tau = 4^m,\quad \Delta = \begin{cases} 9^s,25 \\ 4,50 \\ 5,50 \\ 5,16 \end{cases}$$

*A* 185°, *au bout d'un temps très long, le soufre traversé par une baguette de verre se transforme en soufre* $S_2$. — Sans baguette de verre, il a été impossible d'obtenir à 185° la transformation du soufre $S_1$ en soufre $S_2$; au

contraire, *en présence d'une baguette de verre, la transformation du soufre* $S_1$ *en soufre* $S_2$ *s'effectue et est à peu près complète au bout de cent soixante heures.*

Les expériences ont été faites au moyen de baguettes ne descendant pas jusqu'au fond du tube à soufre. Après cent soixante heures de séjour à 185°, le tube était plongé dans un bain à 100°, la baguette retirée avec précaution et l'on observait les faits suivants :

La partie inférieure C de la colonne, non occupée par la tige de verre, était colorée en jaune miel; la partie supérieure D, occupée par la tige, était de nuance jaune clair; entre ces deux zones, sur une longueur de quelques millimètres, s'étendait une zone I de nuance intermédiaire.

L'ensemencement avec un germe clinorhombique a donné les résultats suivants :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $T = 185^{\circ}$, | $\tau = 161^{h}.15^{m}$, | $\Delta =$ | $5^{s},50$ | D |
| $t = 101$, | $\tau' = 3$, | | 6,50 | D |
| | | | 6 | D |
| | | | 6,40 | D |
| | | | 6 | D |
| | | | 82,60 | C |
| | | | 89,00 | C |
| $T = 185$, | $\tau = 160.20$, | $\Delta =$ | 5,75 | D |
| $t = 101$, | $\tau' = 4$, | | 5,60 | D |
| | | | 38,15 | I + C |
| | | | 81,33 | C |
| | | | 63,92 | C |
| $T = 185$, | $\tau = 160.40$, | $\Delta =$ | 6,30 | D |
| $t = 100,9$, | $\tau' = 5$, | | 7,20 | D |
| | | | 7,00 | D |
| | | | 9,50 | I |
| | | | 70,90 | C |
| | | | 68,85 | C |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $T = 185^{o}$, | $\tau = 16^{h}1^{m}$, | $\Delta = 6^{s},29$ | D |
| $t = 100,8$, | $\tau' = 3$, | 6,38 | D |
| | | 6,00 | D |
| | | 7,62 | D + C |
| | | 84,05 | C |
| | | 79,25 | C |
| $T = 185$, | $\tau = 161.10$, | $\Delta = 5,66$ | D |
| $t = 101,25$, | $\tau' = 4$, | 6,09 | D |
| | | 6,25 | D |
| | | 60,00 | C |
| | | 68,25 | C |
| | | 56,00 | C |

Des résultats analogues ont été obtenus avec un tube qui a été refroidi lentement (en quarante minutes) de 185° à 130° et plongé alors dans le bain à 100°. Voici ces résultats :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $T = 185^{o}$, | $\tau = 16^{h}1^{h}30^{m}$, | $\Delta = 6^{s},75$ | D |
| $40^{m}$ entre 185° et 130° | | 5,85 | D |
| $t = 101^{o},1$, | $\tau' = 18^{m}$, | 5,90 | D |
| | | 5,50 | D |
| | | 6,65 | D |
| | | 18,35 | C |
| | | 21,50 | C |

Enfin, plusieurs tubes, au lieu de subir à 100° la solidification clinorhombique, ont été trempés dans l'eau à 20°. La partie décolorée se congèle aussitôt en soufre dur. La partie colorée demeure d'abord transparente et ne se trouble que lentement.

### III. — Action du gaz sulfureux sur la viscosité du soufre.

Les expériences précédentes mettent hors de doute la proposition que voici :

*On accélère extrêmement la disparition de la viscosité du soufre maintenu à haute température en favorisant*

*la diffusion de certains gaz contenus dans le soufre en fusion.*

Quels sont ces gaz, qui jouent un rôle essentiel en la viscosité du soufre ? Les expériences faites avec du soufre que surmonte une atmosphère de gaz carbonique comparées aux expériences où le soufre, en communication avec l'air, est surmonté d'une atmosphère riche en gaz sulfureux, nous ont déjà montré que le gaz sulfureux favorisait le maintien de la viscosité du soufre. Nous pouvons maintenant pousser plus loin et énoncer la proposition suivante :

*A la température de* 360°, *le soufre* $S_1$ *ne se transforme jamais en soufre* $S_2$ *s'il est maintenu saturé de gaz sulfureux.*

On a placé des tubes remplis de soufre dans une étuve portée à 360°; par un tube capillaire, on a amené du gaz sulfureux au fond de la masse liquide et l'on a fait passer un courant de ce gaz pendant cinq heures trente minutes; au bout de ce temps, on a retiré le tube capillaire et l'on a scellé à la lampe le tube contenant le soufre saturé de gaz sulfureux et une atmosphère de ce même gaz. Plongé alors à 100°, le soufre est coloré en jaune miel foncé et est très visqueux; trempé à l'air froid, il demeure transparent; il est à l'état de soufre mou, comme on peut le constater en brisant le tube.

L'expérience est très frappante, puisque trois heures de séjour à 360° suffisent à transformer en soufre $S_2$ le soufre $S_1$ maintenu au contact de l'air; cette transformation est complète en dix minutes lorsqu'en outre une tige capillaire de verre traverse la masse du soufre; dans l'expérience précédente, le soufre $S_1$ est demeuré impunément en contact pendant cinq heures trente minutes avec une semblable tige, alors qu'on le maintenait saturé de gaz sulfureux.

Il y a plus : *A la température de* 360°, *le soufre* $S_2$

*peut être ramené à l'état de soufre* $S_1$ *si on le sature de gaz sulfureux.*

Voici, à l'appui de cette proposition, une expérience particulièrement convaincante :

Du soufre est maintenu à 360° pendant vingt-cinq heures vingt-cinq minutes; pendant tout ce temps une tige capillaire, plongeant jusqu'au fond de la masse de soufre liquide, y amène un courant de gaz carbonique. Ce soufre est assurément transformé en soufre $S_2$ eu une demi-heure, *a fortiori* en vingt-cinq heures vingt-cinq minutes. D'ailleurs, pour en être assuré, on enlève le tube de l'étuve; au contact de l'air froid, le soufre se congèle immédiatement et régulièrement en soufre dur et opaque.

Aussitôt (le séjour dans l'air n'a duré que quinze minutes) on replace le tube dans l'étuve à 360°; le soufre fond; on y plonge alors un tube capillaire qui amène un courant de gaz sulfureux; on y fait passer ce courant pendant quatre heures trente-cinq minutes.

On plonge le tube dans un bain à 100° et l'on constate que le soufre a repris la couleur jaune miel; qu'il est visqueux; que la surface présente une invagination profonde; trempé dans l'eau à 20°, ce soufre demeure tout d'abord transparent, sans changement appréciable; au bout de quelques minutes seulement, des louches, trahissant la transformation du soufre mou en soufre dur, commencent d'apparaître; au bout de quarante minutes, ils n'ont pas encore envahi toute la masse.

## IV. — Résumé des observations précédentes. Gaz que contient le soufre.

*Résumé des observations précédentes.* — Les observations mentionnées dans ce Chapitre conduisent nécessairement, semble-t-il, aux conclusions suivantes :

*La forme du soufre que nous avons désignée sous le*

*nom de soufre* $S_1$ *est due à la présence, dans la masse du soufre, du gaz sulfureux dissous ou combiné.*

*Le passage de la forme* $S_1$ *à la forme* $S_2$ *est corrélatif de l'expulsion du gaz sulfureux.*

*Cette expulsion se produit spontanément aux températures qui atteignent ou dépassent* 300° *et cela d'autant plus vite que la température est plus élevée.*

*Toute cause, telle que l'entretien d'une atmosphère de gaz carbonique ou l'introduction d'une baguette de verre, qui favorise le départ du gaz sulfureux, hâte la transformation du soufre* $S_1$ *en soufre* $S_2$.

*Par l'emploi du dernier de ces moyens, cette transformation peut être observée même à* 185°.

*Si le soufre* $S_1$ *est maintenu saturé de gaz sulfureux, le séjour à haute température ne le transforme pas en soufre* $S_2$.

*Le soufre* $S_2$ *étant du soufre dont le gaz sulfureux a été expulsé ne se transforme plus en soufre* $S_1$ *lorsqu'on le reporte à une température élevée.*

*Le soufre* $S_2$, *porté à une température élevée, se transforme en soufre* $S_1$ *si l'on y introduit du gaz sulfureux.*

*Lorsqu'à une température voisine de* 100°, *le soufre* $S_1$ *se transforme en soufre* $S'_2$, *il n'y a pas expulsion du gaz sulfureux; aussi le soufre* $S'_2$, *porté à haute température, reprend-il la forme* $S_1$.

*Questions qui restent à examiner.* — D'où vient le gaz sulfureux dont la présence dans le soufre fait prendre à celui-ci l'état $S_1$?

Du soufre chauffé dans le vide prend la forme $S_1$ aussi bien que du soufre chauffé à l'air libre; il convient donc de chercher ailleurs que dans l'action comburante de l'oxygène qui surmonte le soufre en fusion l'origine du gaz sulfureux. On est alors amené à se poser les trois questions suivantes :

1° Le soufre ne contient-il pas naturellement des gaz?

2° Quels sont ces gaz?

3° Le soufre étant privé de ces gaz prend-il la forme $S_1$ lorsqu'on le porte à haute température?

*Le soufre contient naturellement des gaz.* — On sait depuis longtemps que le soufre solide renferme des gaz. L'expérience suivante met de nouveau ce fait en évidence; elle montre, en outre, que ces gaz sont en quantité notable et qu'il est fort difficile d'en purger le soufre.

Après avoir introduit dans un tube de verre du soufre normal, on le fond à 120° environ; par des secousses, on enlève les bulles gazeuses qui se forment au moment de la fusion; puis le tube, maintenu à 120°, est mis en relation avec une trompe à eau qui abaisse la pression jusqu'à $2^{cm}$ ou $3^{cm}$ de mercure. On abaisse alors la température jusqu'à provoquer la solidification du soufre; puis on relève la température à 120°, de manière à le fondre de nouveau. La colonne de soufre liquide n'est plus continue; elle est interrompue par de nombreuses bulles gazeuses; des secousses les obligent à s'élever dans le liquide et à venir crever à la surface.

On peut répéter un grand nombre de fois cette opération; chaque fusion redonne une colonne liquide criblée de bulles.

Je suis arrivé à la quatre-vingtième fusion sans obtenir une colonne de soufre liquide exempte de bulles gazeuses.

Avant d'atteindre la quatre-vingt-unième fusion, le tube s'est brisé de lui-même; il a éclaté au moment de la fusion [1].

---

(1) Cette indication est la dernière que porte le registre d'expériences de M. Ch. Malus; elle est datée du dimanche 21 octobre 1900; M. Ch. Malus est mort le 31 octobre.

# TABLE DES MATIÈRES.

## TOME XXIV (7e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-QUATRE DE LA 7e SÉRIE.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

29616 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

7me SÉRIE DÉCEMBRE 1901.

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

---

*SEPTIÈME SÉRIE.*

**DÉCEMBRE 1901. — T. XXIV.**

---

PARIS,

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120.

---

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1901

Ce Recueil paraît chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *septième Série* a commencé avec l'année 1894.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

---

## CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

| | |
|---|---|
| Paris | 30 fr. |
| France et Algérie | 34 |
| Union postale | 36 |
| Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs. | |

---

## PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

| | |
|---|---|
| 3e Série (1841-1863) *avec les Tables* | 400 fr. |
| 4e Série (1864-1873) *avec la Table* | 308 |
| 5e Série (1874-1883) *avec la Table* | 310 |
| 6e Série (1884-1893) *avec la Table* | 310 |

---

## AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et ses Éditeurs, MM. Masson et Cie mettent à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de **quatre cents francs**, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième série continue à être vendue par années séparées, au prix de 30 francs par année.

*Prix des Tables vendues séparément :*

| | |
|---|---|
| 3e Série, 2 volumes | 15 fr. |
| 4e Série, 1 volume | 8 |
| 5e Série, 1 volume | 10 |
| 6e Série, 1 volume | 10 |

# TABLE DES MATIÈRES.

## DÉCEMBRE 1901.





Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.